

# **Ultrarövid lézerimpulzusok kölcsönhatása fém és félfém céltárgyakkal**

*PhD értekezés*

**Jegenyés Nikoletta**

Témavezető:

**Dr. Tóth Zsolt**

*Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék*

*Fizika Doktori Iskola*

**SZTE TTIK**

**2009**

**Szeged,**



# TARTALOMJEGYZÉK

<b>1. fejezet: BEVEZETÉS</b>	1
1.1 : Motiváció és célkitűzés	1
1.2 : Az ultrarövid impulzusok és anyag kölcsönhatása	3
1.3 : Modellszámítások az ultrarövid impulzussal történő abláció leírására	5
1.3.1 A fémek ablációjának minőségi és mennyiségi leírása: a két-hőmérséklet modell	5
1.3.2 Molekula dinamikai modell	8
1.4 : Az ablációs felhő jellemzői és vizsgálata	9
1.5 : Az ablációs felhő leválasztása szubsztrát felületére	13
1.6 : A leválasztott anyag tulajdonságainak módosítása	16
<b>2. fejezet: KÍSÉRLETI ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK</b>	19
2.1 : Lézerek	19
2.1.1 Ti-zafír oszcillátor-erősítő rendszer	19
2.1.2 KrF excimer-festéklézer rendszer	20
2.1.3 Ütköző impulzusokkal módusszinkronizált festéklézer oszcillátor	21
2.2 : Michelson-interferométer	22
2.3 : Lézer-indukált plazma spektroszkópiai eljárás	23
2.4 : Az ablációs felhőből hordozó felületén épült anyag vizsgálata	24
2.4.1 Felületi tulajdonságok vizsgálata profilométerrel és mikroszkópokkal	24
2.4.2 Szerkezeti vizsgálat	28
<b>3. fejezet: ULTRARÖVID LÉZERIMPULZUSSAL LÉTREHOZOTT ABLÁCIÓS FELHŐ DINAMIKAI VIZSGÁLATA</b>	31
3.1: Réz nanorészecskék időben bontott dinamikai vizsgálata kettős, femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával	31
3.1.1 Kísérleti elrendezés	32
3.1.2 Kísérleti eredmények	36
3.1.3 Kísérleti eredmények értelmezése	40
3.2 : Üvegszerű szén céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával keltett ablációs felhő vizsgálata	49
3.2.1 Kísérleti elrendezés	49
3.2.2 Kísérleti eredmények	52

<b>4. fejezet: ULTRARÖVID LÉZERIMPULZUSSAL KEZELT FELÜLETEK .....</b>	<b>59</b>
4.1 : Femtoszekundumos lézerrel kezelt réz céltárgy felületi jellemzői .....	59
4.1.1 Kísérleti elrendezés .....	60
4.1.2 Réz céltárgy felületének vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal .....	60
4.1.3 Réz céltárgy ablációs küszöb energiasűrűség értéke .....	62
4.1.4 A jelenségek értelmezése .....	72
4.1.5 Konklúziók .....	73
4.2 : Femtoszekundumos lézerrel kezelt üvegszerű céltárgy jellemzői .....	74
<b>5. fejezet: DUPLA LÉZERIMPULZUSOK HATÁSA A LEVÁLASZTOTT ABLÁCIÓS FELHŐRE .....</b>	<b>79</b>
5.1 : Dupla femtoszekundumos lézerimpulzusok hatása réz nanorészecskékre .....	79
5.1.1 Kísérleti paraméterek a nanorészecskék előállításánál.....	80
5.1.2 Réz nanorészecskék méreteloszlása az abláló lézerintenzitás függvényében .....	81
5.1.3 Réz nanorészecskék méreteloszlásának megváltoztatása kettős lézerimpulzusokkal .....	83
5.1.4 Réz nanorészecskék méreteloszlás változásának értelmezése.....	86
5.2: Kettős, femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával előállított gyémánszerű szén rétegek tulajdonságai .....	92
5.2.1 Kísérleti leírás .....	93
5.2.2 Mikroszkópiai eredmények .....	94
5.2.3 A minták tulajdonságai a megvilágított felület nagyságának függvényében ..	96
5.2.4 A minták tulajdonságai az impulzusok közötti időközés függvényében .....	99
5.2.5 Következtetések.. .....	103
<b>6. Tézisszerű összefoglalás.....</b>	<b>104</b>
<b>7. Angol nyelvű összefoglaló.....</b>	<b>106</b>
<b>8. Saját publikációk .....</b>	<b>108</b>
<b>9. Köszönetnyilvánítás.....</b>	<b>110</b>
<b>10. Irodalomjegyzék .....</b>	<b>111</b>



# 1. Bevezetés

## 1.1 Motiváció és célkitűzés

A femtoszekundumos lézerimpulzusok előállításával a rövid lézerimpulzus és anyag közötti kölcsönhatást tanulmányozó új kutatási területek jöttek létre. A femtoszekundumos impulzusok különleges tulajdonságai, mint az azonnali energia kibocsátás vagy a vele egyidejűleg megvalósítható nagy intenzitások, új távlatokat és alkalmazásokat nyitott a felületek megmunkálásában, a lézeres anyageltávolításban, a rétegleválasztásban és a nanorészecskék előállításában [1-10]. Mára a femtoszekundumos lézerek általános munkaeszközzé váltak a kutatói laboratóriumokban és az ipari alkalmazásuk is egyre inkább jelentős méreteket ölt.

A femtoszekundumos lézerimpulzussal való megvilágítás hatására a céltárgyból eltávozó anyag felhőt alkot, amelynek a tulajdonságai jelentősen eltérnek a ns-os és ps -os impulzusok által létrehozott ablációs felhőktől. Ennek elsődleges oka az, hogy a femtoszekundumos impulzus a szilárd anyag elektron alrendszerével lép kölcsönhatásba és az impulzus rövidsége révén nem hat kölcsön a céltárgyból kibocsátott anyaggal. A lézerimpulzus energiája a céltárgy felületi rétegében nyelődik el, és magas hőmérsékleteket idéz elő anélkül, hogy a hő tovaterjedne a tömbi anyag belsejébe az impulzus időtartama alatt. Ennek következtében a felületről nagy energiájú atomok, egyszeresen és többszörösen ionizált ionok, nanorészecskék lépnek ki, miközben a röntgentartománytól a láthatóig terjedő elektromágneses sugárzás keletkezik [11-15].

Jóllehet az ultrarövid impulzusok és az anyag közötti kölcsönhatás egy intenzíven kutatott téma az elmúlt két évtizedben, még nincs olyan általánosan elfogadott modell, amely leírná a jelenséget a céltárgy anyagától függetlenül.

A doktori munkámban célul tűztem ki ultrarövid lézerimpulzusok és fém, illetve félfém céltárgyak közötti kölcsönhatások vizsgálatát két fő kísérleti paraméter szemszögéből. Egyrészt tanulmányozni kívántam a megvilágító lézerimpulzus intenzitásának hatását az ablációs felhőre, a felhőből egy másik felületre levált rétegre és a létrejött ablációs gödörre. Másrészt dupla fs-os impulzusokkal létrehozott ablációs kísérletek során, az időkézés változtatásával arra a kérdésre kívántam válaszolni, hogy egy femtoszekundumos impulzussal gerjesztett anyag egy második impulzus hatására milyen további változásokat szenved el.

Annak érdekében, hogy az anyag lézeres megvilágításának hatására bekövetkező folyamatokról információt szerezzek, a jelenséget megvizsgáltam mind in-situ, mind pedig ex-situ módszerekkel.

A lézer által generált plazma, ablációs felhő kezdeti állapotának vizsgálatára nem áll rendelkezésre sok technikai lehetőség, hiszen az ablációs felhő egy nanoszekundumnál rövidebb idő alatt létrejön a megvilágítást követően. Pikoszekundumos felbontású elektronikai mérés nem valósítható meg a mai technikai adottságok mellett. Ugyanakkor a nagyon rövid idő alatt bekövetkező folyamatokat a plazma sugárzását kihasználó spektroszkópai módszerekkel, gyors fotózással, vagy pumpa-próba technika alkalmazásával lehetséges in-situ tanulmányozni. Ez utóbbi már képes információt szolgáltatni a plazma állapotáról akár ps-os feloldással is. A munkám során spektroszkópai módszert alkalmaztam félfém céltárgy (üvegszerű szén) ablációjának a vizsgálatára. A fém (réz) céltárgy lézeres kezelésénél pedig egy időkésleltetett lézerimpulzust használtam fel a plazma dinamikai fejlődésének a megfigyelésére.

A kölcsönhatás során lejátszódó jelenségekről az ex-situ mérésekből is lehetett információt kapni, bizonyos határok között visszakövetkeztetni. Vizsgáltam a lézeres megvilágítás hatására a céltárgy felületén bekövetkezett változásokat. Emellett a felületből eltávozott, majd az ablációs felhőből egy szubsztrát felületére lerakódott anyag tulajdonságait tanulmányoztam.

A dolgozatomban az előző gondolatmenetet követi a bevezetés felépítése is. Először az ultrarövid impulzus és az anyag kölcsönhatását érintő eddigi elméletekről számolok be röviden (1.2 alfejezet), majd a fémek ablációjának mennyiségi leírására térek ki részletesen (1.3 alfejezet). Az 1.4 alfejezetben jellemzem az anyagi felhő terjedését, és bemutatok néhány példát a felhő in-situ vizsgálatára. Ezt követően az ablációs felhő leválasztásával épített rétegek, nanorészecskék általános tulajdonságaira térek ki (1.5 alfejezet). Végül a leválasztott anyag tulajdonságainak módosítására alkalmas eljárásokat taglalom (1.6 alfejezet).

A második fejezet a kísérletekhez használt lézerek és kísérleti elrendezések bemutatását tartalmazza. Ugyanebben a fejezetben ismertetem a minták méréséhez alkalmazott eszközöket is. A harmadik, negyedik és ötödik fejezetben mutatom be a doktori munkám során elért eredményeimet. Végül a munkám összefoglalása és további kutatási javaslatok zárják az értekezést a hatodik fejezetben.

## 1.2 Az ultrarövid impulzusok és anyag kölcsönhatása

A lézerek alkalmazása az anyagmegmunkálás területén felfedezésüket követően (az 1960-as években) rögtön megkezdődött. Az impulzuslézeres abláció (angolul PLA, Pulsed Laser Ablation) azóta is nagy érdeklődésre tart számot mind a tudományban, mind pedig az ipari alkalmazások területén. Elsőként a szabad generálású lézerimpulzusok segítségével plazmakeltést valósítottak meg, azonban ez meglehetősen instabil volt, mivel az impulzus időbeli lefutása véletlenszerűen következett be. A Q-kapcsolt lézerekkel és az excimer lézerekkel létrehozott ns-os impulzusok már stabilabb és reprodukálhatóbb anyageltávolítást tettek lehetővé [16, 17]. A különböző anyagok ns-os impulzussal történő megmunkálásához eltérő típusú lézerek szükségesek: például excimer lézereket alkalmaznak polimerek és kerámiák megmunkálásánál, míg Nd:YAG lézereket mikroméretű lyukak fúrásánál [18, 19]. A ns-os impulzusokat széles körben használják impulzuslézeres vékonyréteg építésnél (angolul PLD, Pulsed Laser Deposition) is [20-25]. A fémek szubmikrométeres megmunkálásánál azonban nehézségek merültek fel, ugyanis a ns-os időtartományhoz tartozó hődiffúziós hossz meghaladja a mikrométer nagyságrendet, emellett jelentékeny mechanikai károsulás is jelentkezett a céltárgy felületén, megghiúsítva ezzel a precíz felületkezelést [26-28]. A probléma intenzív kutatásokat, fejlesztéseket ösztönzött, mígnem az 1990-es évek elején a femtoszekundumos lézerek kidolgozásával remény ébredt fémek megmunkálására is. A fs-os lézerimpulzusok segítségével fémek, félvezetők, polimerek, dielektrikumok, átlátszó és átlátszatlan (opaque) anyagok felületi strukturálása vált lehetővé. Mivel a fs-os impulzusokhoz tartozó hődiffúziós hosszak 2-3 nagyságrenddel kisebbek lehetnek a ns-os tartományhoz tartozókhoz képest, így az anyag hőterjedésből adódó módosulása a megvilágított terület környékén jelentősen lecsökkent [29]. Ez a PLA számára új alkalmazási területeket nyitott meg, például a biológia területén, a lézeres szemműtéteknél [30, 31], vagy szépművészeti tárgyak fs-os lézerimpulzusokkal történő megtisztítása és összetételének vizsgálata témakörökben [32-34].

Számos elmélet létezik az ultrarövid impulzusok és az anyag közötti kölcsönhatás leírására. Ebben a fejezetben összefoglalom azokat az irodalomban ismertetett elképzeléseket és modelleket a folyamatról, amelyeket a munkám során felhasználtam. Az elméletek eltérőek a céltárgy anyagától és az alkalmazott lézer intenzitásától függően, ezért az itt bemutatott elméletek az általam alkalmazott mérsékelt,  $10^{12}$ - $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> intenzitású lézerimpulzusokra teljesülnek elsősorban.

Az ultrarövid lézerimpulzusok és az anyag közötti kölcsönhatás leírására még nem született olyan leírás, amely valamennyi anyagra egyöntetűen teljesülne. Ennek elsődleges oka a kölcsönhatás során, és azt követően lejátszódó folyamatok összetettségében keresendő. Az ultrarövid lézerimpulzussal történő megvilágítás hatására a szigetelőknél fotoemisszió játszódik le, míg a fémekben a szabad elektronok elnyelik a lézer energiáját az inverz Bremsstrahlung folyamatok következtében [35-37]. A gerjesztett elektronok részben kilépnek a céltárgy felületéből, részben pedig bediffundálnak az anyag belsejébe. Ez utóbbi a fémek sajátja elsősorban. A lézer energiája egy vékony felületi rétegben (amelynek vastagsága az anyag tulajdonságaitól, az impulzus idejétől, hullámhosszától függ) abszorbeálódik, ahol az elektronok kilépését követően egy pozitív ionokban gazdag réteg marad vissza. Így töltés szeparáció jön létre a céltárgy felületi rétege és az elektronokból álló plazma között, amelynek eredményeképpen elektromos tér keletkezik [38]. A fs-os lézerimpulzussal kölcsönható céltárgyból, a megvilágítást követően kilépő elektronokat és pozitív töltésű ionokat számos esetben megfigyelték az irodalomban [39-41]. Abban az esetben, ha a pozitív ionok közötti taszítás erőssége meghaladja a közöttük lévő kötések erősségét, akkor ún. Coulomb-robbanás következik be [38], és a rács kötése szétzakadnak. Bulgakova és szerzőtársai összehasonlították a Coulomb-robbanás hatását fém, félvezető, és szigetelő anyagokra nézve 100 fs-os, 800 nm hullámhosszúságú lézerimpulzussal való megvilágítás esetén. Egy drift-diffúziós közelítésen alapuló modell segítségével leírták a töltéshordozók sűrűségének időbeli változását a lézeres megvilágítást követően. Ebből a céltárgy felső rétegében kialakuló Coulomb-taszítás erősségére következtettek, és összehasonlították azzal a térerősség értékkel, amely ahhoz szükséges, hogy az anyag kötése felszakadjanak (kritikus elektromos térerősség). Ennek eredményeképpen azt kapták, hogy csak a szigetelő céltárgy,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esetén következett be Coulomb-robbanás, és a vizsgált fém (Au), és félfém (Si) céltárgyakban fellépő Coulomb-taszítás nem érte el a kritikus értéket. Ezzel ellentétben azonban nemrég kimutatták, hogy Al, és Ag fémek esetén is szerepet játszik a Coulomb-robbanás az ablációnál [42]. Ebből az a következtetés vonható le, hogy hasonló kísérleti paraméterek mellett a Coulomb-robbanás bekövetkezése a céltárgy anyagának a függvénye.

A lézeres megvilágítást követően az impulzus által gerjesztett elektronok az előző gondolatmenetnek megfelelően részben kilépnek a céltárgy felületéből, részben pedig a céltárgy belseje felé is elmozdulnak és átadják energiájukat a rácsnak. Az energiaátadás az elektronoktól az ionokig a Coulomb ütközéseken keresztül történik és ideje ( $\sim$ ps) jelentősen hosszabb, mint a lézerimpulzus ideje ( $\sim$  100 fs) [43, 44]. Így a ns-os

impulzusoknál megszokott termikus egyensúly a rács és az elektronok között nem teljesül a fs-os kölcsönhatási idő alatt. A fs-os lézerimpulzus időtartama alatt a megvilágított céltárgy elektronjait az impulzus magas hőmérsékletre gerjeszti, így a bejövő lézerimpulzus elektromos tere egy olyan rendszert érzékel, amely egy forró elektronhalmazból és egy hideg rács rendszerből tevődik össze. Az elektronok hőátadása révén megkezdődik a termalizáció a két rendszer között. A lézeres megvilágítást követően tipikusan 10-100 ps között következik be az az állapot, amikor a két rendszer hőmérséklete megegyezik [45]. A hőmérsékletemelkedés hatására fázisátalakulások játszódhatnak le, amely a szilárd céltárgy megolvadásához, illetve elpárolgásához vezethet. D. von der Linde és szerzőtársai megmutatták, hogy az ablációs folyamat időtartama valójában sokkal hosszabb, mint a termalizációhoz szükséges idő és akár több 100 ps időtartamra is kiterjedhet [46, 47].

A lézeres abláció során bekövetkező folyamatok, fázisátalakulások leírására sikeresen alkalmaztak különféle modelleket. A következőkben két olyan modellt ismertetek részletesen, amely az abláció folyamatát eltérő idő és mérettartományon írja le. Az első ilyen modell a fémek két-hőmérséklet modelljén alapul, míg a második esetben kétdimenziós molekula dinamikai (MD) modellt alkalmaztak a folyamatok leírására. A modelleket és az azokból levonható következtetéseket felhasználtam a kísérleti eredményeim értelmezésénél.

### **1.3 Modellszámítások az ultrarövid impulzussal történő abláció leírására**

#### **1.3.1 A fémek ablációjának minőségi és mennyiségi leírása: a két-hőmérséklet modell**

Ha alacsony intenzitású ultrarövid lézerimpulzussal világítjuk meg a fém céltárgy felületét, akkor a lézer energiáját a szabad elektronok abszorbeálják az inverz Bremsstrahlung következtében. Az elnyelt lézerenergiát követően az elektron alrendszerben hőmérsékleti egyensúly alakul ki (termalizáció) és energiaátadás történik a rács felé, továbbá az elektron hőátadása révén a céltárgy belsejébe energia transzport valósul meg. Ha feltételezzük, hogy a hőmérsékleti egyensúly az elektron alrendszerben nagyon gyorsan megvalósul és az elektron illetve rács alrendszer jellemezhető a hőmérsékletükkel ( $T_e$ ,  $T_i$ ), akkor az energia szállítása a fém belsejébe leírható egy egydimenziós modellel, amelyet *két-hőmérséklet diffúziós modellnek* nevez a szakirodalom. A modellt Anisimov és szerzőtársai javasolták 1974-ben [48]. A modell leírja az elektron és a

rács alrendszer hőmérsékletének időbeli és térbeli fejlődését a céltárgy anyagában a következő két, csatolt nemlineáris differenciálegyenlet segítségével:

$$(1.1) \quad C_e \cdot \left( \frac{\partial T_e}{\partial t} \right) = \frac{-\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma \cdot (T_e - T_i) + S$$

$$(1.2) \quad C_i \cdot \left( \frac{\partial T_i}{\partial t} \right) = \gamma \cdot (T_e - T_i)$$

ahol  $z$  a céltárgy felületére merőleges irányt jelöli,  $Q(z) = -k_e \cdot \frac{\partial T_e}{\partial z}$  a hőáram,  $S = I(t) \cdot A \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot z)$  a lézernek, mint hőforrásnak a kifejezése,  $I(t)$  a lézer intenzitása, az  $A=1-R$  tag a reflexiós veszteséget veszi figyelembe, míg  $\alpha$  az anyag abszorpciós koefficiense.  $C_e$ ,  $C_i$  az elektron és a rács alrendszerek hőkapacitásai egységnyi térfogatra vonatkoztatva.  $\gamma$  jellemzi az elektronok és a rács közötti energiacserét (elektron-rács csatolási állandó),  $k_e$  pedig az elektron hővezetési tényezője a rács alrendszerben.

Első közelítésben elhanyagolható az energiaátadás a rácsba, illetve a hővezetés a rácson belül a lézerimpulzus időtartama alatt. Ebben az esetben az ablációs sebesség és az ablációs küszöb energiasűrűség csak az optikai behatolási mélységtől függ. Számos tanulmányt találunk az irodalomban, amely az abláció mennyiségi jellemzésére felhasználta ezt a modellt [49]. Nolte és szerzőtársai azonban azt tapasztalták, hogy még ultrarövid lézerek esetén is az elektron és rács alrendszer közötti kölcsönhatás és a hődiffúzió szerepet játszik az ablációban [50]. Ha a rács hőkapacitását, hővezető képességét, és így az elektron hődiffúziós tényezőjét ( $D$ ) is állandó értéknek feltételezzük, akkor a két alrendszer termalizációját követően az elektron-rács rendszer közös hőmérséklete:

$$(1.3) \quad T_i \approx \left( \frac{\Phi_a}{C_i} \right) \cdot \left( \frac{1}{l^2 - \delta^2} \right) \cdot \left[ l \cdot \exp\left(\frac{-z}{l}\right) - \delta \cdot \exp\left(\frac{-z}{\delta}\right) \right].$$

Itt az optikai behatolási mélység  $\delta=1/\alpha$  és az elektronok hődiffúziós hossza  $l = \sqrt{D \cdot \tau_a}$ .  $\Phi_a = I_0 \cdot A \cdot \tau_L$  az elnyelt lézer energiasűrűséget jelenti az (1.3) kifejezésben ( $\tau_L$  a lézerimpulzus időtartama). Az ablációs folyamat  $\tau_a$  idejét az az időtartam határozza meg, amely ahhoz szükséges, hogy az elektronok átadják energiájukat a rácsnak. Számos tanulmányban megmutatták, hogy az az idő, amely a gyors elektronhűléshez és jelentékeny rács felé történő energia transzferhez szükséges az 1 ps-os nagyságrendbe tartozik.

A párolgás kinetikája leírható egy Arrhenius típusú egyenlettel [51]:

$$(1.4) \quad V = V_0 \exp(-\rho \cdot \Omega / (C_i \cdot T_i)) ,$$

ahol  $\rho$  sűrűséget,  $\Omega$  a párolgásra vonatkozó fajhőt, míg  $V$  az elgőzölgő anyag frontrészének sebességét jelenti.  $V_0$  egy anyagtól függő állandó érték (a kondenzált anyagban az értéke a hangsebesség nagyságrendjébe esik). Jelentős párolgás akkor jelenik meg, ha  $C_i \cdot T_i \geq \rho \cdot \Omega$ , azaz ha a rács energiája nagyobb, mint a párolgáshő.

Két esetet lehet ekkor megkülönböztetni: amikor az optikai behatolási mélység sokkal kisebb vagy sokkal nagyobb, mint a hődiffúziós hossz. A párolgás tehát bekövetkezik, ha

$$(1.5) \quad \Phi_a \geq \Phi_{th}^{\delta} \exp\left(\frac{z}{\delta}\right), \quad \text{ahol } \Phi_{th}^{\delta} \approx \rho \cdot \Omega \cdot \delta \quad (\delta \gg l),$$

$$(1.6) \quad \Phi_a \geq \Phi_{th}^l \exp\left(\frac{z}{l}\right), \quad \text{ahol } \Phi_{th}^l \approx \rho \cdot \Omega \cdot l \quad (\delta \ll l).$$

Az egyenlőtlenségekben a  $\Phi_{th}^{\delta}$  és  $\Phi_{th}^l$  energiasűrűség értékek az egyes tartományokat jellemző küszöbértékek. A két egyenlőtlenségből meghatározható az ablációs sebesség, amely az ablációs kráter mélységének lézerimpulzusonkénti megváltozását jelenti. Így

$$(1.7) \quad L \equiv \delta \cdot \ln\left(\frac{\Phi_a}{\Phi_{th}^{\delta}}\right), \quad (\delta \gg l), \quad \text{és}$$

$$(1.8) \quad L \equiv l \cdot \ln\left(\frac{\Phi_a}{\Phi_{th}^l}\right), \quad (\delta \ll l).$$

Ezek alapján két ablációs tartományt lehet megkülönböztetni a femtoszekundumos lézerimpulzusokkal történő ablációnál. Mindkettőt a lézer energiasűrűségének a függvényében egy-egy logaritmikus függéssel lehet jellemezni. Az ablációs mélység logaritmikus függése jól ismert jelenség polimerek, fémek esetén [52-54].

Az (1.7) és (1.8) összefüggéseket gyakran felhasználják az ablációs küszöb energiasűrűség meghatározására. Az ablációs sebességet az abláló lézerimpulzus logaritmusának a függvényében ábrázolva, a mérési pontokra egyenest lehet illeszteni az adott ablációs tartományban. Az egyenes tengelymetszete jelöli ki az ablációs küszöb energiasűrűség értékét.

Egy további eljárást az ablációs küszöb energiasűrűség meghatározására Liu publikált az 1980-as években [55]. Gauss intenzitás eloszlású lézerimpulzusokkal Si felületét világította meg, és azt tapasztalta, hogy koncentrikus körökből álló mintázat jelent meg a céltárgy

felületén. A károsult felület átmérője ( $D$ ) és az alkalmazott energiasűrűség ( $\Phi_a$ ) között a következő összefüggést állapította meg:

$$(1.9) \quad D^2 = 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln \left( \frac{\Phi_a}{\Phi_{th}} \right) .$$

Ezek alapján az ablációs kráter átmérőjének a mérésével meghatározható a  $\Phi_{th}$  [53, 56].

### 1.3.2 Molekula dinamikai modell

Ebben a fejezetben egy olyan modellszámítás eredményeit ismertetem, amely a közepes mérettartomány szemszögéből tekintve írja le az ablációs folyamatokat. Ez a modell kétdimenziós molekula dinamikai (MD) számításon alapszik [57]. Az MD számolásokban különálló molekulák és azok szomszédjai közötti kölcsönhatásokat vettek figyelembe. Perez és szerzőtársa megmutatták, hogy az ablációs eljárás eredendően attól függ, hogy a rendszer termodinamikai relaxációja milyen útvonalon játszódik le. Alapvetően négy eltérő ablációs mechanizmust lehet megkülönböztetni: a felhasadás, a homogén gócképződés, a fragmentáció és a párolgás folyamatát. Az egyes folyamatok egyidejűleg is jelen lehetnek a céltárgy ablációjakor, ugyanakkor különböző sebességgel játszódnak le. A felhasadás belső hibák eredménye, amely az anyag relaxációjával megjelenő húzófeszültség által generált hibahelyek következményeképpen alakul ki. A húzófeszültség és így a felhasadás is, alacsony lézer energiasűrűségek esetén jelenik meg, és annak növekedésével megszűnik az anyag lágyulása miatt a felületi tartományban. Amikor nagyobb energia abszorbeálódik a céltárgyban, az anyag relaxációja nem a szilárd tartományban halad tovább, inkább a hármaspont felett: az anyag megolvad, és később belép a folyadék-gáz fázisú tartományba. Elegendően hosszú idő elteltével gázbuborékok alakulnak ki a folyadékban a homogén gócképződés folyamatán keresztül. Ha a nukleációs sebesség magas értéket ér el, akkor az ablációt a túlhevített folyadék állapotból a gáz és folyadék cseppeket tartalmazó keverék állapotba történő átmenet idézi elő. Ezt az utóbbi folyamatot fázisrobbanásnak vagy homogén forrásnak is nevezik. A fázisrobbanás az egyetlen olyan termális folyamat, amely eléggé rövid időtartam alatt bekövetkezik ahhoz, hogy magyarázni lehessen a folyadékcseppek gyors kibocsátását [58]. A fázisrobbanást ennek következtében a ns-os és fs-os tartományon bekövetkező abláció okaként tartják számon. A lézernyaláb energiájának további növelésével a céltárgy fragmentációja következik be. A fragmentáció az a jelenség, amely során az eredendően homogén közeg



klaszterek sokaságára bomlik a kiterjedés vagy ütközések hatására. A lézeres abláció esetén fotokémiai fragmentáció jelenik meg. Ennek oka, hogy az állandó térfogategység fűtése révén mechanikai feszültség alakul ki, amely később a terjedés alatt deformációt idéz elő. Végül az utolsó ablációs folyamat a párolgás. Elegendően nagy energiájú impulzust alkalmazva, a céltárgy felületi rétege szétporlad és nagyon nagy sebességgel terjed. Csak kevés klaszter jelenik meg ekkor az anyagfelhőben. Az egész réteg tehát ezután gázként viselkedik.

A MD szimulációnak ezek az eredményei az abláció során létrejövő ionok, atomok, nanorészecskék, és fragmentumok keletkezésére és időbeli fejlődésére is alkalmazható.

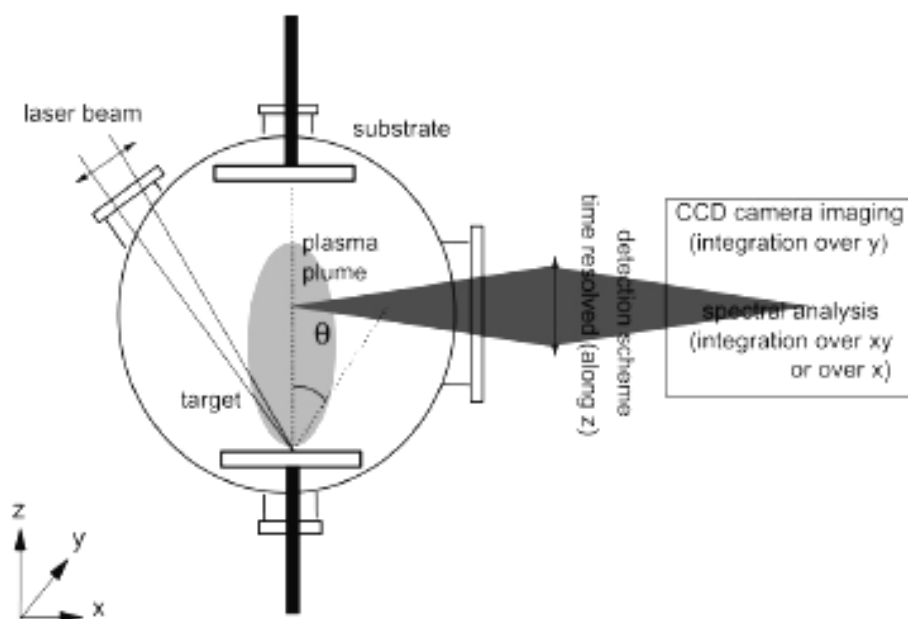
#### **1.4 Az ablációs felhő jellemzői és vizsgálata**

A korábbi modellek alapján feltételezhető, hogy az ablációs felhő keletkezése során elsőként az elektronok hagyják el a céltárgy felületét, majd pedig a pozitív töltésű ionok. A visszamaradt, felfűtött céltárgyból lassabb, gerjesztett állapotú atomok is kilépnek, illetve – a lézernyaláb energiájától függően - nagyobb fragmentumok, klaszterek, esetleg cseppek is keletkeznek. Ezt az elképzelést számos in-situ kísérlet alátámasztja. A kísérletek során az ablációs felhőt spektroszkópai, pumpa-próba módszerekkel, illetve gyorsfényképezéssel vizsgálták.

Az ultrarövid lézerimpulzussal megvilágított céltárgyból kilépő elektronok egy vékony réteget alkotnak a felületen, amelynek sűrűsége megközelíti a szilárd testre jellemző sűrűség értéket. Ez az elektronsűrűség drasztikusan lecsökken a felülettől távolodva, egy, a lézernyaláb hullámhosszához sokkal rövidebb távolságon. Ha a felületre egy második lézerimpulzus érkezik rövid időközönként, akkor a sűrű plazmán átmenetileg megnövekszik a reflexiója a céltárgyon való visszaverődéshez képest. A plazma reflexiója változik a sűrűségének és relaxációjának a módosulásával. Ezt a jelenséget plazmatükörnek nevezi a szakirodalom. A jelenséget fémek, műanyagok, és félvezetők esetén is megfigyelték [59, 60]. Az átmeneti állapot életidejére tipikusan néhány ps-t (maximum 20 ps) kaptak atmoszférikus nyomáson történt kísérletek esetén. A reflektált nyaláb hullámhosszában csupán egy kismértékű kék-eltolódást észleltek (1 nm alatti), ugyanakkor a nyaláb spektruma kissé kiszélesedett. Mindkét jelenség a kritikus elektronsűrűség felület nagy sebességű elmozdulásával előidézett Doppler-eltolódással magyarázható. Vizsgálták a nyaláb divergenciáját a reflexiót követően, de nem tapasztaltak eltérést az eredetitől [61].

Ez alapján a lézer által generált plazmatükör optikai tulajdonságai kiválóak, és felhasználhatók ultragyors optikai kapcsolóknak.

Az ionok jelenlétét az ablációs felhőben elsősorban optikai spektroszkópiai, illetve repülési-idő tömegspektrometriai mérések [62] támasztják alá. Az atomos részecskék optikai spektroszkóppal detektálhatók. Az optikai spektroszkópiai méréseknél az ablációs felhőt leggyakrabban a felhő terjedési irányára merőlegesen vizsgálják (1.1 ábra). Ilyen módon a részecskék térbeli elhelyezkedéséről is információt kapnak, illetve időfelbontott mérések esetén a részecskék keletkezési ideje, és sebessége is megbecsülhető.



**1.1 ábra:** Kísérleti elrendezés az ablációs felhő spektroszkópiai méréséhez [63].

Ezt a módszert használták fel Scuderi és szerzőtársai Ti céltárgyon, fs-os lézerimpulzussal vákuumban ( $p=10^{-4}$  Pa) keltett anyagi felhő vizsgálatára [41]. A lézernyalábbal való besugárzást követően a felülettől 5 mm-re egy ionoktól származó csúcsot detektáltak egy fotonelektron-sokszorozóval, amelyet egy intenzívebb, atomoktól származó sugárzáshoz kapcsolható második csúcs követett. A csúcsok összetevőit spektroszkópiai mérésekkel határozták meg. Amoruso Si ablációjánál tapasztalta az atomos és ionos csúcsokat az ablációs felhőben a céltárgytól 1 mm távolságban [64]. Grafít ablációja esetén is megfigyelték az ionos és atomos csúcsokat, ezúttal egy kissé közelebb a céltárgyhoz, tőle 0,5 mm-re [65]. Ebből a felsorolásból egyértelmű, hogy a spektroszkópiai módszerekkel egyszerűen be lehet azonosítani a különböző részecskepopulációkat az ablációs felhőben, ugyanakkor a térbeli elhelyezkedésük meghatározásának korlátai vannak. Ez azt vonja

maga után, hogy a részecskék ebben, a detektálás a távolságában becsült terjedési sebessége is már egy kiterjedt ablációs felhőre vonatkozik, tehát lényegesen kevesebb lehet, mint a felületből való kilépés idején.

Az atomok elpárolgása után a magas hőmérsékletre fűtött céltárgyból – Perez és Lewis szimulációja alapján – cseppek, klaszterek válhatnak ki. A fent említett spektroszkópai eljárás segítségével ezeknek a részecskéknek a detektálása is lehetséges, mivel ezek a részecskék fekete-test sugárzók, így folytonos, maximummal rendelkező spektrummal jellemezhetőek. A már bemutatott kísérletek során Scuderi detektálta a nanorészecskéktől származó sugárzást is, amely az atomok sugárzását követte időben. A klaszterek, mint nanorészecskék jelenlétét az ablációs felhőben úgy mutatta ki (indirekt módon), hogy a felhőt felfogta egy szubsztráton (a kísérleti elrendezés ekkor megegyezett az 1.1 ábrán bemutatott elrendezéssel). A szubsztrátot atomi erő mikroszkóppal vizsgálva nanorészecskéket figyelt meg a felületen. Hasonlóan Amoruso is megfigyelte a Si nanorészecskéket a fs-os ablációt követően. Claeysens a grafit ablációjakor szintén talált az ablációs felhőben fekete-test sugárzó részecskéket a grafit megvilágítását követően néhány 10  $\mu$ s-mal [65]. Valamennyien azt tapasztalták, hogy – a céltárgytól való távolságtól függően – a nanorészecskék hőmérséklete elérheti a 2000-4000 K fokot.

A teljesség kedvéért meg kell jegyezni, hogy nagy intenzitású, femtoszekundumos lézerimpulzusok esetén ( $I=10^{16}$ - $10^{17}$  W/cm<sup>2</sup>) az abláció során röntgensugárzást is detektáltak például Teubner és munkatársai [66].

Az ablációs folyamatok megfigyelésére lehetőséget ad az ún. pumpa-próba módszer is. Ennél az eljárásnál az abláló lézernyaláb általában a céltárgy felületén ablációs felhőt generál. A felhőt egy másik, az abláló impulzushoz képest szög alatt érkező, nála sokkal gyengébb nyaláb vizsgálja. A lézerimpulzusok közötti idő változtatásával időben felbontott képet kapunk a lejátszódó folyamatokról. Ezzel a módszerrel vizsgálta Wang és Downer az ablált felület reflexiójának megváltozását [67], illetve Tóth és szerzőtársai az ablációs plazma tágulásának sebességét [68].

Az ablációs felhő tágulását, terjedését az ablációs felhő gyorsfotózásával (árnyékkép készítése), vagy a felhőtől származó teljes sugárzás idő- és térbeli terjedésének meghatározásával tanulmányozzák. A felhő tágulása, szögeloszlása a lézerimpulzus paramétereitől függ elsősorban, mint az impulzushossza, az energiasűrűsége, hullámhossza, ugyanakkor a megvilágított felület nagysága is hatással van az eloszlására. A részecskék a céltárgy felületéből alapvetően arra merőlegesen lépnek ki vákuumban, függetlenül attól, hogy milyen irányból érkezett a lézerimpulzus. Ez részben azzal

magyarázható, hogy a kilépő részecskékre nincs hatással az, hogy az energia milyen irányból csatolódott be az anyag elektron populációjába. A felhő szögeloszlása leírható egy  $\cos^n(\Theta)$  függvénnyel, ahol  $\Theta$  értéke 8 és 40 között változik, ha a lézernyaláb fém felületére fókuszálódott [69]. Moreau mérései alapján az atomok szögeloszlása követte a koszinuszos függést, de  $n$  értéke  $3 \pm 1$  tartományon változott [63]. A szögeloszlás tehát erőteljesen függ a lézernyaláb adott leképezésétől, és a fent felsorolt egyéb lézer paraméterektől. A lézerparaméterek mellett a felület minősége is hatással van az anyagi felhő kialakulására is, és terjedésére is. A felület érdessége megváltoztathatja a lézernyaláb energiájának becsatolódását, így az anyagi felhő kialakulását is módosíthatja.

Az eloszlásnak jelentős szerepe van az ablációs felhő szubsztrát felületére való lecsapódásakor, elsősorban a vékony filmrétegek készítése esetén. Az ablációs felhő térbeli eloszlása fogja ugyanis meghatározni a réteg vastagságeloszlását, hiszen a vékonyréteg nem más, mint a három-dimenziós felhő síkra való leképezése. A céltárgy felületi érdessége inhomogén anyageltávolítást eredményez, így kritikus szerepet játszik a lézeres anyagmegmunkálásban.

Ebből a gondolatmenetből következik, hogy az ablált felület és a szubsztrát felületén lecsapott anyag indirekt módon információt hordoz az abláció folyamatáról. Az ablált felület morfológiája megfelel annak az állapotnak, amelybe a lézeres megvilágítást követően az anyag relaxálódott. A felület jellemzői az anyag intenzív energiabecsatolásra adott válaszából is függnének. A szerkezetből bizonyos esetekben, elsősorban az anyag olvadása esetén, annak minimális hőmérsékletére is következtethetünk. Ez a hőmérséklet természetesen nem az impulzussal való kölcsönhatás alatt jellemzi az anyagot, hiszen az ultrarövid impulzusok ideje túl rövid ahhoz, hogy az alatt az anyag magas hőmérsékletre tegyen szert.

A szubsztrát felületén, az ablációs felhőből felfogott anyag szerkezete megmutatja, hogy a céltárgyból az anyag elpárolgott, esetleg fragmentáció révén darabokra töredezett, vagy éppen megolvadt és cseppek formájában távozott a felületből. Természetesen nem lehet kizárni a részecskék ablációs felhőben bekövetkező ütközését, így megfelelő kritikával kell kezelni a szubsztráton megfigyelhető részecskék tulajdonságait.

A következő fejezetben részletesebben megvizsgálom, hogy mitől függnének a szubsztrátra lecsapott anyag tulajdonságai.

## 1.5 Az ablációs felhő leválasztása szubsztrát felületére

A kísérleteim során egyrészt nanorészecskék előállításával foglalkoztam, másrészt pedig impulzuslézeres rétegépítéssel (Pulsed Laser Deposition, PLD), így ezeket fogom röviden áttekinteni ebben a fejezetben.

A nanorészecskék előállítása nagy érdeklődésre tartott számot az elmúlt két évtizedben [70,71]. A részecskék előállítására és méreteloszlásuk változtatására mind kémiai, mind pedig fizikai módszereket alkalmaztak. Nanorészecskék előállítására a legegyszerűbb fizikai eljárásnál anyagokat párologtattak inert háttérgáz jelenlétében [72]. Ezzel a módszerrel a nanorészecskék méretének irányított módosítása meglehetősen bonyolult volt.

A lézeres ablációt is széles körben alkalmazták nanorészecskék előállítására egyszerűsége és hatékonysága miatt. A módszer előnyei közé sorolható, hogy az ablációs felhő terjedési tulajdonságai következtében elkerülhető volt a részecskék összetapadása, amely problémát jelentett egyéb módszereknél [73]. További vonzó tulajdonsága, hogy lézerimpulzusok segítségével tetszőleges céltárgyból elő lehetett állítani ablációs felhőt. Az ablációs felhő változtatásával a nanorészecskék méreteloszlásának és tulajdonságainak a módosítására is lehetőség nyílt. Az általánosan alkalmazott eljárásnál ns-os lézerimpulzusokkal háttérgáz (pl. oxigén, argon, inert gáz) jelenléte esetén világították meg a céltárgy felületét, és az ablációs felhőben jelenlévő nanorészecskéket vizsgálták a lecsapódásukat követően [74].

A femtoszekundumos lézeres abláció új távlatokat nyitott meg a nanorészecskék előállításában. Előnye, hogy a lézerimpulzus - rövidege révén - nem hat kölcsön a céltárgyból kilépő anyaggal, így kiküszöbölhetőek a lézerimpulzus és az ablált anyag között fellépő további kölcsönhatások. Ezeknél a kísérleteknél az anyagi felhő terjedése általában vákuumban történik, így a háttérgáz hatásától is eltekinthetünk. Több szerző is kimutatta, hogy az ultrarövid impulzusokkal történő abláció segítségével szűk méreteloszlású részecskesereget is elő lehetett állítani [75].

A szubsztrát felületén felfogott nanorészecskék méreteloszlásának precíz vizsgálatával (elektronmikroszkópos felvételek, vagy atomi erő mikroszkópos felvételek alapján) kimutatták, hogy az eloszlás többnyire illeszthető egy log-normális görbével. A függvényhez tartozó összefüggés:

$$(1.10) \quad f(N) = \frac{A}{N \cdot w \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left[-\ln(N / N_0)^2 / 2 \cdot w^2\right],$$

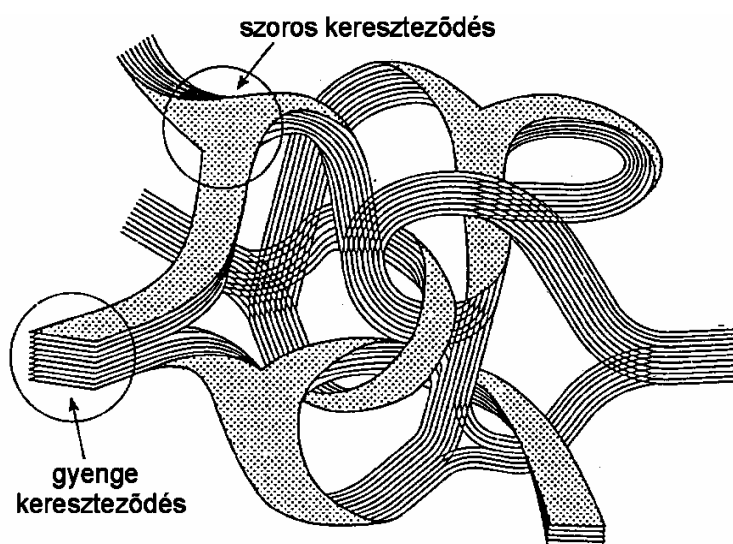
ahol  $N_0$  a részecskék átmérője és  $w$  az eloszlás normális szórása. A részecskék alakjából, a szubsztrát felületén való viselkedésükből arra következtethetünk, hogy a részecske milyen hidrodinamikai állapotban érte el a szubsztrát felületét, és becsapódáskor mekkora lehetett a minimális hőmérséklete.

Az elmúlt évtizedekben kiemelt szerepet kapott az anyagtudományban a szénmódosulatok előállítása és vizsgálata is, ami mostanára az anyagszerkezeti kutatások egyik jelentős területét képezi. Ennek magyarázata a szén sokoldalúságában keresendő.

A szénnek sokféle megjelenési formája ismert, amelyek extrém tulajdonságaik miatt az elektronikai, kémiai, bio- és anyagtechnológiák szempontjából rendkívül fontosak. A grafit és a gyémánt a kristályos szén két allotrop módosulata. A gyémánt esetén  $sp^3$  hibridizációjú atomok tetraédes kötést létesítenek, míg a grafit  $sp^2$  kötéssel rendelkező atomjai síkokat hoznak létre. A szén elektronkonfigurációja  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Azt váránk, hogy a részlegesen feltöltött  $p_x$  és  $p_y$  pályák egy-egy elektront felvéve két elektronpár kötési vegyületet adnak, a szén azonban négy vegyértékelektronnal rendelkezik. A kötés létrejöttkor az alapállapotra jellemző elektroneloszlás megváltozhat, amelynek során hibrid elektronpályák keletkeznek. A hibridizáció alapján három állapotot különböztetünk meg. Az  $sp^3$  hibridizált állapot esetén a szénatom négy  $\sigma$  kötőpályával kapcsolódik a szomszédos atomokhoz. A kötések egyszeresek, a létrejött hibridpályák tetraédes szimmetriájúak. Ez a konfiguráció jellemző például a gyémántra. Ha a szénatom egyik  $\sigma$  kötőpályája mellett kialakul egy

$\pi$  kötés, az atom három másik atommal tud kötést létesíteni, amelyek közül az egyik kettős kötés. Ezt az állapotot  $sp^2$  hibridizált állapotnak nevezzük. A grafit szerkezetét is ez az állapot jellemzi.

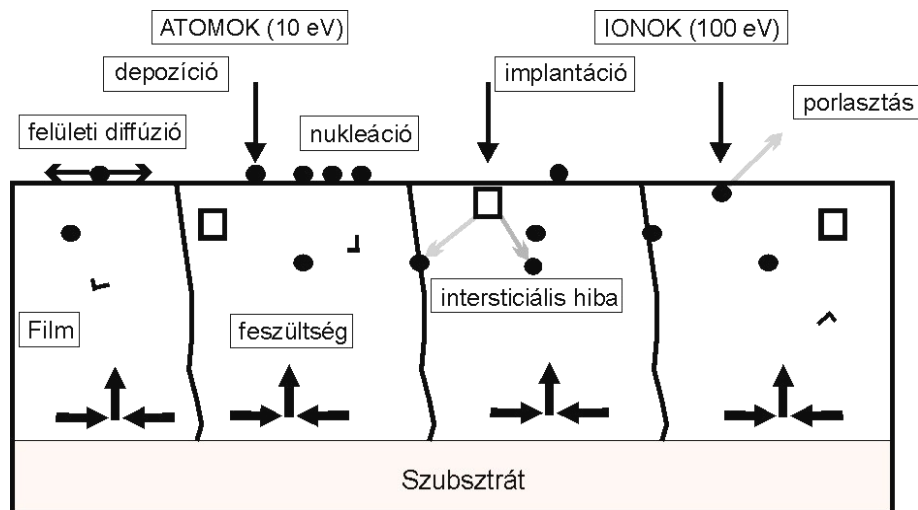
A tiszta gyémánt nem vezeti az áramot, jó a hővezetőképessége, nagy törésmutatóval rendelkezik és a legkeményebb természetes anyag, így gyakran használják az elektronikában és a tribológiai



1.2 ábra: Az üvegszerű szén sematikus felépítése

alkalmazásokban. A grafit a szerkezeti síkok között elhelyezkedő delokalizált elektronok segítségével vezeti az áramot és a síkok között ható, viszonylag gyenge van der Waals erők miatt könnyen deformálható. Ez utóbbi tulajdonsága miatt kenőanyagként is alkalmazható. A laboratóriumi körülmények között előállított szénmódosulatokra, de a természetben előforduló szén struktúrákra is igaz, hogy nem mindig tisztán grafit, gyémánt - esetleg fullerén, nanocső - szerkezetűek. A turbosztatikus szén esetén a grafit síkok véletlenszerűen helyezkednek el egymáshoz képest. A síkok hajlásával és törésével üvegszerű szén jön létre, amelynek sematikus felépítését az 1.2 ábra mutatja. A mikro- vagy nanokristályos szénszerkezetekben rendezettségéről általában csak kis tartományokon beszélhetünk. A nem kristályos amorf szenet rendszerint az  $sp^2$  és  $sp^3$  kötések arányával jellemezzük. Minél nagyobb az  $sp^3$  kötések mennyisége az amorf szénben, annak tulajdonságai annál inkább gyémántszerűek lesznek.

Az impulzuslézeres abláció során - az általam végrehajtott kísérletekben - vákuumban terjedő ablációs felhőt a céltárggyal szemben, vele párhuzamosan elhelyezett szubsztrát fogja fel. A nagy sebességű, különálló részecskék, fragmentumok szubsztrát felületére történő megérkezése, becsapódása során számos folyamat lejátszódhat. Kísérleti eredményeket alapul véve megalkottak egy olyan molekula dinamikai modellt, amely leírja fém céltárgy depozíciójakor lejátszódó jelenségeket a szubsztrát felületén az ablációs felhőt alkotó részecskék sebességének a függvényében [69]. A modell által felvázolt folyamatokat az 1.3 ábrán mutatom be. A modell alapján, ha a szubsztrátra érkező részecskék energiája nem haladja meg a 10 eV-ot, akkor a részecskék mozgékonyága a felületen megnövekszik, és nem keletkeznek hibahelyek a becsapódás hatására. Ekkor epitaxiális rétegnövekedést tapasztalhatunk. Ha a részecskék energiája nagyobb 10eV-nál, akkor a leválasztás közben hibahelyek keletkezhetnek az anyagban. 15 eV energiájú részecskék becsapódása esetén a hibahelyek csak a felület közelében jönnek létre. A legtöbb fémre nézve az az energia, amely az atomok elmozdításához szükséges a 15-25 eV tartományba esik. Ennél nagyobb energiák esetén a becsapódó részecskék vagy elporlasztják a felületi réteget, vagy behatolnak a szubsztrát anyagába néhány atomi réteg mélységbe. Ennek következtében a szubsztrátban, vagy az épülő filmben kiterjedt hibahelyeket hoznak létre. Az energetikus részecskék továbbá előidéznek a réteg „tömörítését” is, amely feszültség keletkezésével jár, és diszlokációk kialakulásával relaxálódik. A felsorolt jelenségek mindegyikét megfigyelték fém céltárgyak vákuumban történő ablációja és depozíciója esetén.



**1.3 ábra:** Ablációs felhő leválasztásának atomi modellje vákuumban. A részecskék a felületre való érkezésüket követően részben behatolhatnak a réteg/szubsztrát belsejében, vagy porlaszthatják a felületet, esetleg nyomófeszültséget idéznek elő (fekete nyíl jelöli az ábrán). A nagy sebességű részecskék szubsztrátra való becsapódásával lyukak ( $\square$ ), rácsközi (intersticiális) atomok, diszlokációk ( $\Gamma$ ), ponthibák jönnek létre. [69]

A modell alapján egyértelmű, hogy a leválasztott réteg tulajdonságait, megtapadását, szerkezetét jelentős mértékben befolyásolja az ablációs felhő részecskéinek sebessége. Ennek értelmében egy leválasztott réteg tulajdonságait legegyszerűbben az ablációs felhő tulajdonságainak a módosításával lehet változtatni adott lézerrendszer és céltárgy esetén. Ez a megfigyelés magában hordozza annak a lehetőségét is, hogy tetszés szerinti tulajdonságokkal bíró rétegeket állítsunk elő az ablációs felhő jellemzőinek a vezérlésével. A következő fejezetben bemutatok néhány módszert az anyagi felhő, így a leválasztott anyag tulajdonságainak lehetséges módosítására.

## 1.6 A leválasztott anyag tulajdonságainak módosítása

Az ablációs felhő tulajdonságainak módosítására adott lézerimpulzus és céltárgy esetén is számos lehetőség nyílik. Ahogy azt az előző fejezetben láttuk, az ablációs felhőt alkotó részecskék sebességének a változtatásával változtathatóak a leválasztott anyag tulajdonságai.

A felhőt alkotó részecskék sebességének módosítására a legegyszerűbb lehetőség, ha a megvilágító nyaláb energiasűrűségét módosítjuk. Mindazonáltal az energiasűrűség csökkentésével azt is előidézzük, hogy a rétegépítés ideje megnövekszik, nanorészecskék



esetén pedig azok leválasztási ideje. Ha a lézerimpulzus energiáját egy konstans értéken tartjuk, de a lézerfolt nagyságát változtatjuk, például növeljük, akkor kezdetben a rétegépítés hatékonysága megmarad, de a részecskék eloszlása megváltozik és sebességük is csökken. Brandenburg és szerzőtársai megvizsgálták fém céltárgyak (kobalt és vas) nanoszekundum impulzusidejű KrF lézerimpulzussal történő ablációja esetén (a nyaláb beesési szöge  $45^\circ$ ) a nyaláb de-fókuszálásának hatását a rétegépítés sebességére [76]. Azt tapasztalták, hogy az impulzus energiájának a növelésével lineárisan növekszik a rétegépítés sebessége. Ugyanakkor a lézernyaláb fókuszon kívüli pozíciójánál a rétegépítés sebessége meghaladhatja az éles lefókuszálásnál tapasztalt sebességet. Ha a lézernyaláb energiája kicsi, akkor a leválasztás sebességének a fókuszpozícióban van maximuma, míg az energia növelésével a maximum eltolódik a leképezés fókuszon kívüli helyzetéhez. A jelenséget azzal magyarázták, hogy a kiterjedt lézerfolt esetén az energia növelésével a céltárgy nagyobb felületén fogja a lokális energiasűrűség meghaladni az ablációs küszöb energiasűrűség értékét. Ennek következtében nagyobb felületről következik be az anyageltávozás is. Az éles fókuszálás esetén ez főleg a lézerfolt középső területére teljesül, így a rétegépítés hatékonysága is rosszabb. Mindezek mellett jelentős különbségek jelentkeznek az ablációs felhő terjedésében is: a különböző fókuszpozícióknál eltérők ugyanis a céltárgy anyagában keletkező nyomás gradiensek, és így a felhő tágulása is. A fenti megfigyeléseket alátámasztották a felületből kilépő ionok sebességének mérésével is. Az ionok sebességének maximuma egybeesett azzal a leképezés pozícióval, ahol a legnagyobb rétegépítési sebességet mérték.

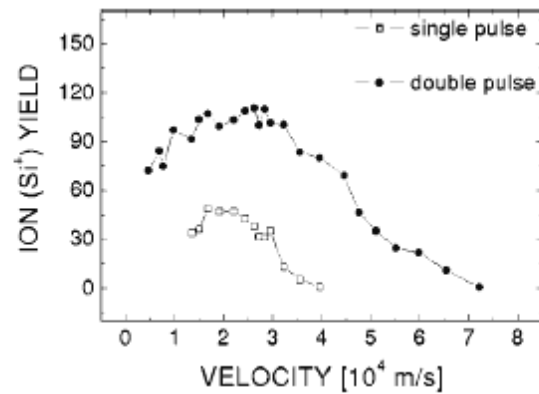
A korábban felvázolt modell (1.3 ábra) és Brandenburg kísérletei egyértelműen alátámasztják azt az elképzelést, hogy a fókuszpozíció változtatásával módosíthatók lehetnek a réteg tulajdonságai ns-os lézerimpulzusok esetén. A dolgozatomban 5.2 fejezetében ismertetni fogok egy kísérletsorozatot, amely megmutatja, hogy ez az elgondolás fs-os lézerimpulzusok esetén is teljesül.

Az ablációs felhő módosításának egy másik módja, ha a kialakult, vagy kialakulóban lévő felhőt gerjesztjük egy második impulzus segítségével. Kettős lézerimpulzusokkal végzett kísérletekre rengeteg példát találhatunk a szakirodalomban, és számos alkalommal az ablációs felhő sugárzásának megerősödéséről számoltak be. Spyridaki és szerzőtársai femtoszekundumos, kettős lézerimpulzussal szilícium céltárgyat abláltak [62]. Repülési-idő spektrometriai méréseik alapján kimutatták, hogy a második lézerimpulzus hatására az egyszeresen ionizált részecskék nagyobb sebességre tesznek szert (1.4 ábra), illetve többszörösen ionizált részecskék keletkeznek.

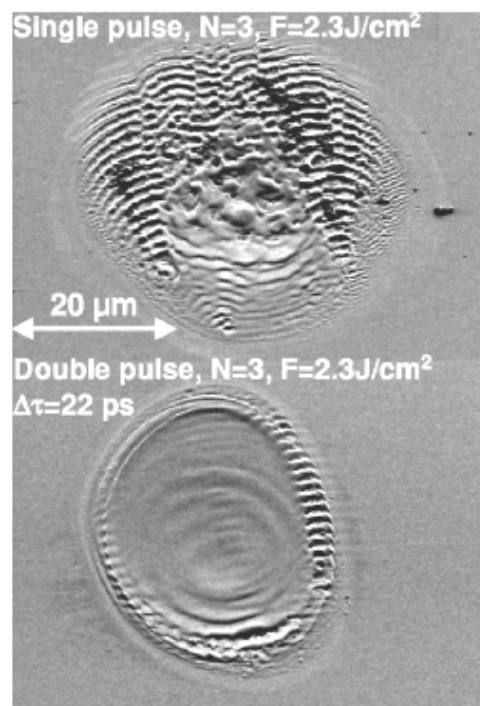
Emellett megfigyelték, hogy a szilícium felületén a második impulzust követően egy simább felületi szerkezet alakul ki, mint egyszeres impulzussal történő ablációnál. Ebből arra következtettek, hogy az első impulzus csak megolvasztotta a felületet, így a második impulzus egy olvadt állapotban jelenlévő anyaggal hatott kölcsön (1.5 ábra). Míg az első impulzus nem idézett elő jelentős anyageltávozást, addig a második impulzus energiabecsatlódásának a hatására már erőteljesebb lett az abláció, és az olvadt részek teljes elpárolgását idézte elő

A dolgozat 5. fejezetében a kettős lézerpulzusok hatását fogom ismertetni mind nanorészecskékre, mind pedig üvegszerű szén céltárgyból leválasztott vékonyréteg tulajdonságaira.

Mindezekelőtt azonban megvizsgálom az ablációs felhő tulajdonságait (3. fejezet), illetve az ablált felület jellemzőit is (4. fejezet).



**1.4 ábra:** Si<sup>+</sup> sebessége egyszeres és kétszeres impulzusok esetén.



**1.5 ábra:** Si felületi szerkezete egyszeres, és kétszeres (időkésés 22ps) impulzusok esetén.

## 2. fejezet: Kísérleti eszközök és módszerek

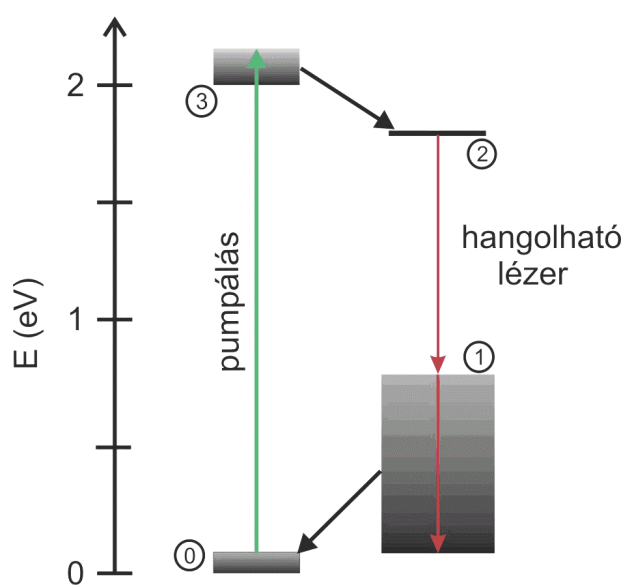
A dolgozatban bemutatásra kerülő kísérleteknél három különböző típusú lézerrendszert alkalmaztam: Ti-zafír oszcillátor-erősítő lézer-rendszert, KrF excimer-festéklézer rendszert (FORTH Institute of Electronic Structure & Laser, Heraklion, Görögország) és egy ütköző impulzusokkal módusszinkronizált festék oszcillátort (LOA Laboratoire d'Optique Appliquée, Palaiseau, Franciaország). Az első két lézer-rendszer impulzusait üvegszerű szén céltárgy impulzuslézeres ablációjához alkalmaztam. A festék oszcillátor impulzusaival réz céltárgyat abláltam. Az első fejezetben ezeket a lézereket ismertetem röviden. A második fejezetben a dupla lézerimpulzusok előállításánál használt kísérleti elrendezést (Michelson-interferométer), illetve az ablációs felhő vizsgálatára kifejlesztett lézer-indukált plazma emissziós szinképelemző berendezést mutatom be. Az ablációs felhő hordozón való felfogásával előállított nanorészecskék és vékonyrétegek szerkezeti vizsgálatánál alkalmazott módszerekre, analízáló eszközökre térek ki a harmadik fejezetben.

### 2.1 Lézerek

#### 2.1.1 Ti-zafír lézer

A kísérleteimnél Ti-zafír oszcillátor-erősítő lézer-rendszert alkalmaztam. A lézerrendszer magimpulzusait egy Spectra-Physics Tsunami Ti-zafír lézer hozta létre.

A Ti-zafír lézer olyan szilárdtest-lézer, amelynek erősítő közege Ti ionokkal szennyezett zafír ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A Ti-zafírt jellemző energiasávok a 2.1 ábrán láthatóak. Az abszorpciós átmenet bekövetkezhet 400 nm - 600 nm hullámhossztartományba eső pumpálás esetén (zöld nyíl az ábrán). Fluoreszcencia



**2.1 ábra:** A Ti-zafír energiasávjai [77].

átmenet jöhet létre a gerjesztett szint alsóbb vibrációs szintjeiről (2 szint) az alapállapot felső szintjeire (1 szint). A hullámhossz széles tartományon, 700 nm és 1050 nm között hangolható.

Az optikai pumpálás egy Millennia V típusú dióda-pumpált folytonos üzemű Nd:YVO<sub>4</sub> szilárdtest lézerrel történt  $\lambda=532$  nm hullámhosszon (frekvenciakétszerezett). A Ti-zafír lézer pumpálása a Ti-zafír rúdiban kialakuló üreg módussal párhuzamosan valósult meg. Az impulzusok erősítése fázismodulált lézerimpulzus-erősítési technikával történt (chirped pulse amplification, CPA). Az ultrarövid magimpulzusokat egy impulzusnyújtóba vezetve azok impulzusideje megnövekedett egy optikailag diszperzív közeg segítségével. Ezt követően az impulzus egy erősítő rendszeren haladt keresztül, amely a lézer-rendszerénél regeneratív erősítő volt. Végül pedig egy kompresszorban az impulzus időtartama lecsökkent egy másik diszperzív közeg (rács pár) segítségével. A kimenő lézerimpulzusok 180 fs impulzusidejű, lineárisan polarizált impulzusok voltak 800 nm középponti hullámhosszon, 1kHz ismétlési frekvencia mellett. A kimenő teljesítmény maximuma 600 mW volt. [77-79].

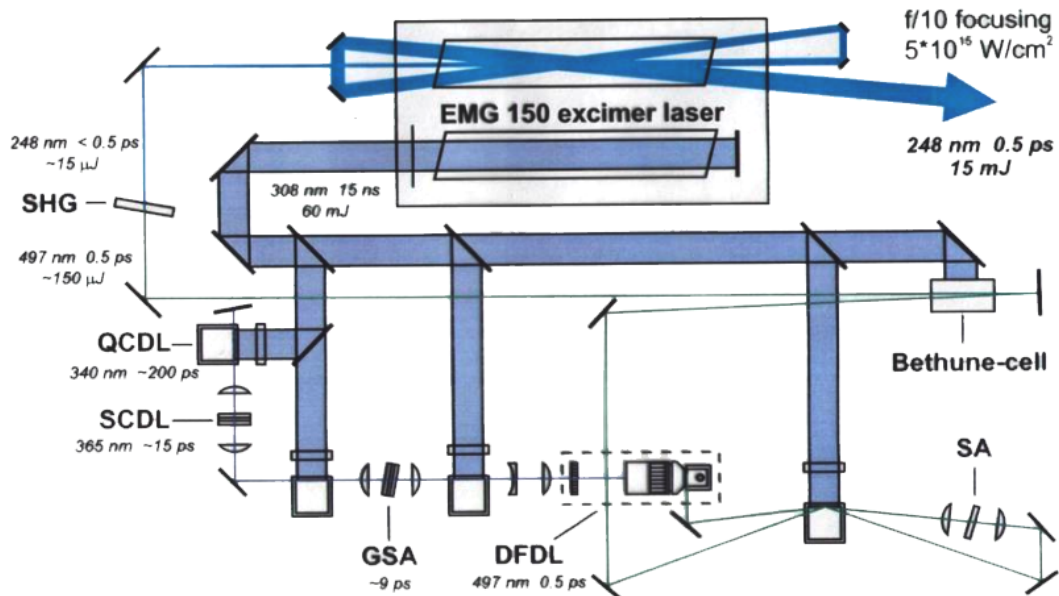
### **2.1.2 KrF excimer-festéklézer rendszer**

A KrF excimer-festéklézer rendszer lézerimpulzusait a Ti-zafír lézerhez hasonlóan üvegszerű szén céltárgy ablációjához használtam fel. A lézer-rendszer felépítését a 2.2 ábra mutatja be. Három fő egységre osztható a rendszer: az első egység egy XeCl excimer lézer, amely 308 nm hullámhosszon kb. 20 ns impulzushosszú impulzusokat állít elő. Ez a lézer pumpálja a kaszkád festéklézer-rendszert, amely a KrF lézer-rendszer második egysége. A festéklézer-rendszerben a nyaláb az elfojtott rezonátorú festéklézern (angol elnevezése Quenched Cavity Dye Laser, QC DL), majd pedig a rövid rezonátorú festéklézern (Short Cavity Dye Laser, SC DL) halad keresztül, miközben impulzushossza 15 ps-ra csökken.

Ez az impulzushossz tovább rövidül a kapuzott telítődő abszorber (Gated Saturated Absorber, GSA) által 9 ps-ra. Ez az impulzus pumpálja az elosztott visszacsatolású festéklézert (Distributed Feedback Dye Laser, DF DL), amely 496 nm hullámhosszúságú, 500 fs impulzusidejű impulzusokat állít elő. Az impulzus energiájának felerősítését követően egy frekvenciakétszerező (Second Harmonic Generation, SHG) kristályon halad át. Végül ezt a 248 nm hullámhosszúságú nyalábot egy döntött elrendezésű (angolul off-axis) erősítő 15 mJ-20 mJ -ra erősíti. Az erősített spontán emisszió (amplified spontaneous

emission, ASE) intenzitása a főimpulzus  $10^{-7}$ -szerese volt csupán, így a céltárgyon nem eredményezett ablációt [80].

## *The KrF laser system*



**2.2 ábra:** A KrF excimer-festéklézer rendszer vázlatos felépítése. Az EMG 150 excimer lézer egy XeCl lézer, QCDL: elfojtott rezonátorú festéklézer, SCDL: rövid rezonátorú festéklézer, GSA: kapuzott telítődő abszorbens, DFDL: elosztott visszacsatolású festéklézer, SA: telítődő abszorbens, SHG: frekvenciakétszerező nemlineáris kristály. [81]

### 2.1.3 Ütköző impulzusokkal móduszinkronizált festéklézer oszcillátor

Réz céltárgy ablációjával kapcsolatos kísérleteimnél egy házilag készített ütköző impulzusokkal móduszinkronizált festéklézer oszcillátort alkalmaztam. A festéklézer oszcillátor egy négy lépcsős erősítőhöz csatlakozott. A kijövő impulzus lineárisan polarizált,  $\tau_i=100$  fs impulzusidejű 620 nm hullámhosszú impulzus volt 10 Hz-es ismétlési frekvencia mellett. Az impulzus maximális energiája 3 mJ volt. Az erősített spontán emisszió ebben az esetben is jelen volt az impulzusnál, azonban energiasűrűsége a ns-os impulzusokra érvényes ablációs küszöb energiasűrűség alatt volt legalább három nagyságrenddel.

## 2.2 Michelson-interferométer

A kettős lézerimpulzusok előállításához Michelson-interferométert használtam a kísérleteim során. A kísérleteimnél alkalmazott interferométerek speciális tulajdonságait a hozzájuk kapcsolódó kísérletek előtt mutatom be részletesen (3. fejezet).

A Michelson interferométer sematikus vázlata látható a 2.3/a ábrán. A Michelson-interferométer a fényhullám amplitúdójának megosztásán alapszik. A bejövő monokromatikus síkhullámot,

$E = A_0 \cdot \exp[i \cdot (\omega \cdot t - k \cdot x)]$  hullámot a nyalábosztó két hullámra oszt:

$E_1 = A_1 \cdot \exp[i \cdot (\omega \cdot t - k \cdot x + \Phi_1)]$  és  $E_2 = A_2 \cdot \exp[i \cdot (\omega \cdot t - k \cdot y + \Phi_2)]$  hullámokra.

A tükrökön (M1 és M2) történő visszaverődést követően a két hullám a megfigyelés síkjában (S) szuperponálódik. Ha a nyalábosztó transzmissziós tényezője T, és a visszaverő képessége R, akkor a két hullám összegeként előálló hullám amplitúdója  $\sqrt{R \cdot T} \cdot A_0$  lesz, mivel mindkét nyaláb áthaladt a nyalábosztón és reflektálódott a felületén. A két hullám közötti fáziskülönbség:

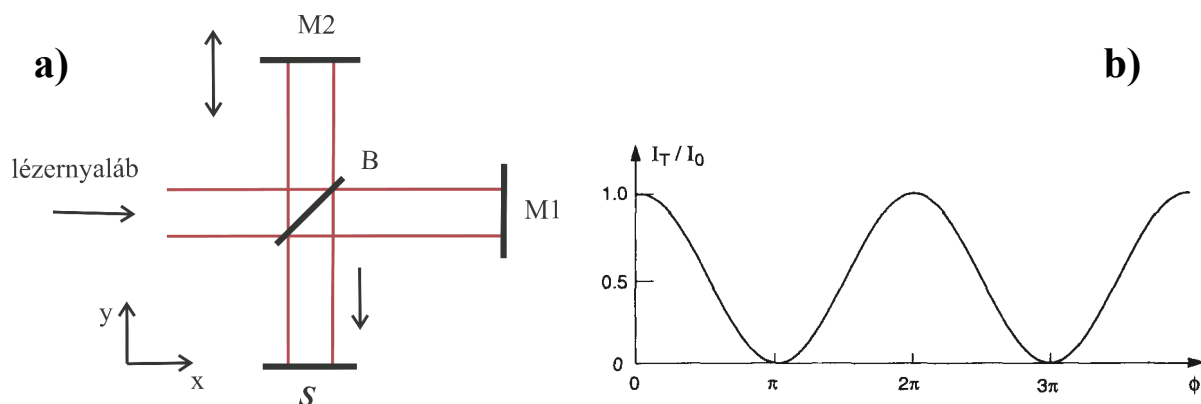
$$\Phi = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot 2 \cdot (BM_1 - BM_2) + \Delta\Phi$$

A  $E$  elektromos térerősség vektor amplitúdója a megfigyelés síkjában (S)

$$E = \sqrt{RT} \cdot A_0 \cdot \exp[i \cdot (\omega \cdot t + \Phi_0)] \cdot (1 + \exp(i \cdot \Phi)) .$$

A detektor (vagy az emberi szem) nem tudja követni a tér gyors oszcillációját, így az átlagos intenzitást méri (érzékeli), amely

$$I = \frac{I_0}{2} [1 + \cos(\Phi)] , \text{ ahol } I_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot c \cdot A_0^2 , \text{ ha } R=T.$$



**2.3 ábra:** a) Michelson-interferométer sematikus felépítése. b) Az interferométeren áthaladó nyaláb intenzitása az interferáló nyalábok fáziskülönbségének a függvényében (R=T esetben). [82]

Ha az  $M_2$  tükör elmozdul  $\Delta y$  távolsággal, akkor az optikai úthosszak különbsége az interferométer karjaiban  $\Delta s = 2 \cdot n \cdot \Delta y$  értékkel változik meg, míg az interferáló nyalábok (hullámok) közötti fáziskülönbség  $2 \cdot \pi \cdot \Delta s / \lambda$  értékkel módosul. A 2.3/b ábra mutatja az intenzitás,  $I(\Phi)$  változását a fáziskülönbség függvényében a megfigyelés  $S$  síkjában.

Ha az interferométerbe belépő nyaláb divergens, akkor a hullámok közötti útkülönbség a dőlésszög függvénye. A megfigyelés síkjában ekkor koncentrikus interferencia gyűrűk figyelhetők meg. Ha az  $M_2$  tükröt elmozdítjuk, akkor a gyűrűk átmérője megváltozik. Ha a belépő nyaláb párhuzamos, ugyanakkor az interferométer tükrei kissé megdőltek, akkor az interferencia minta párhuzamos csíkokból tevődik össze. A bejövő nyaláb (hullám) koherencia hosszától függ az a maximális optikai úthossz, amely esetén még tapasztalhatók az interferencia minták a megfigyelés síkjában.

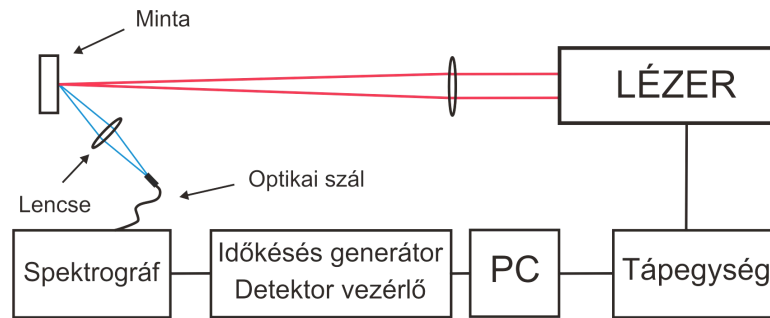
A Michelson-interferométer alkalmazható például hullámhosszak, gázok/szilárd anyagok törésmutatójának pontos meghatározására, illetve az áthaladó hullámra nézve hullámhossz szűrőként is használható [82,83].

A kísérleteimnél dupla lézerimpulzusok kialakítására használtam fel az interferométert, ahol az optikai úthossz különbség változtatásával a nyalábok közötti időkésést módosítottam.

## 2.3 LIBS

A lézer-indukált plazma emissziós színeképelemzés (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) egy hasznos módszer a céltárgyak elemi összetételének a megállapítására. A céltárgy lehet akár szilárd, folyadék vagy gáz halmazállapotú. Az intenzív lézernyaláb által előidézett abláció során keletkező plazma sugárzását lencsékkel, vagy üvegszál optikával gyűjtjük össze és a spektrográfba vezetve egy kapuzott detektorral rögzítjük (2.4 ábra). A lézerimpulzus tipikusan nanoszekundumos impulzusidejű (pl. Nd:YAG lézer impulzusai). A spektrográf tartalmaz egy monokromátort és egy erősített CCD detektort vagy egy fotoelektron-sokszorozót. A lézer és a detektálás szinkronizálása egy időkésés generátorral történik. A rendszer külső triggerrel rendelkezik.

A LIBS technológia jelentős fejlődésen ment keresztül az 1980-as felfedezése óta. Mind a tudományban, mind pedig az iparban nagy érdeklődésre tart számot, mert a módszer nem destruktív, nem igényel speciális minta előkészítést, és a mérési berendezés hordozható.



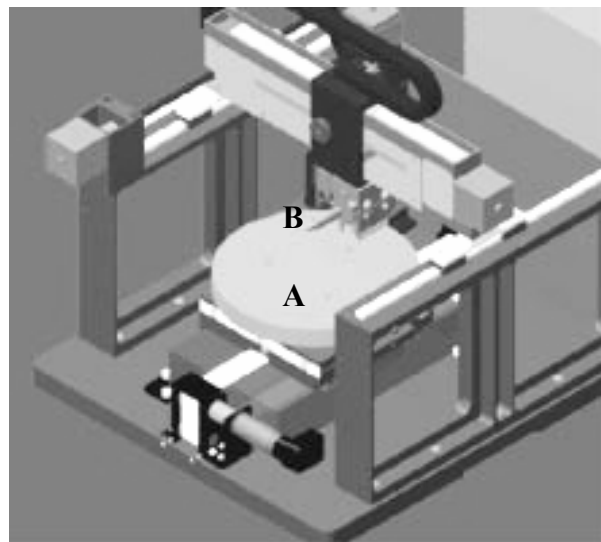
**2.4 ábra:** A LIBS vázlatos felépítése

Ezek a tulajdonságok az elemanalízis automatizálásának lehetőségét hordozzák magukban. Az általam alkalmazott berendezés (FORTH Institute of Electronic Structure & Laser, Heraklion, Görögország) részleteire az eredmények bemutatása előtt térek ki részletesen (3.2 fejezet).

## 2.4 Az ablációs felhőből hordozó felületén épült anyag vizsgálata

### 2.4.1 Felületi tulajdonságok vizsgálata: profilométer és mikroszkópok

A felületek topográfiájának vizsgálatánál gyakran alkalmazzák a tűs profilométereket, amelyeknek kidolgozása az 1960-as évekre tehető. A tűs profilométereket alkalmaznak a mintafelület síkjának, egyenetlenségének, illetve hullámosságának a meghatározására. Felhasználják a vékonyrétegekben kialakuló feszültségek mérésére, illetve a rétegek vastagságának a meghatározására is egy megfelelően kialakított vájat segítségével. Két gyakorlati megvalósítása létezik az eszköznek: az egyik esetben egy kis átmérőjű tű alatt elmozdul a vizsgálni kívánt minta, míg a másik esetben a tű végigpásztázza a minta felszínét.



**2.5 ábra:** DEKTAK 8 profilométer felépítése, ahol **A** mintatartó lemezt, míg **B** a kart jelöli, amelyen a tű helyezkedik el



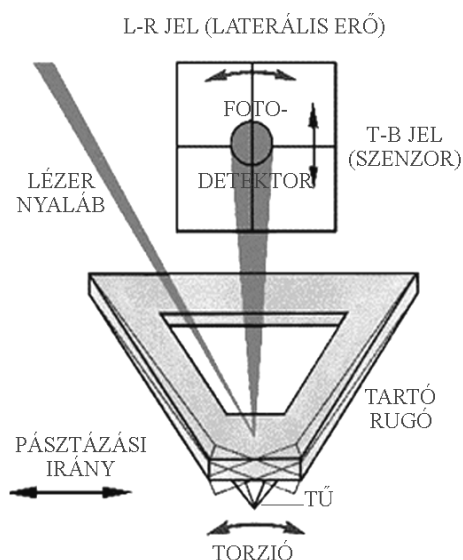
A DEKTAK tűs profilométernél a gyémántból vagy fémből készült tű egy karra van felerősítve, amely egy (linear variable differential transformer, LVDT) differenciál-transzformátorhoz csatlakozik (2.5 ábra). Mérés közben a tartóra helyezett mintát az állvány lineárisan mozgatja a tű alatt. A mintatartó X-Y irányba elmozdítható, illetve el is forgatható. A pásztázás során a tű mechanikus érintkezik a mintával, és ha a felületen kiemelkedéssel vagy bemélyedéssel találkozik, akkor a tű függőlegesen elmozdul. A kimenő feszültség értéke megváltozik a tű elmozdulása esetén, így a változó DC (egyenáramú) jelet rögzítve a mintafelszín profilját kapjuk.

A kísérleteimnél DEKTAK 8 típusú profilométer segítségével vizsgáltam a kialakított ablációs gödröket (SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék). A profilométer mintatartója 8 inch átmérőjű volt, míg a minta felületén a vizsgált profil maximális hossza 5 cm volt. Az eszköz pontossága mind vertikális, mind pedig horizontális irányban 1 nm alatti. A profilométer lehetőséget adott a két-dimenziós profilok mellett, három-dimenziós objektumok topográfiai mérésére is, amelyből a minőségi információk mellett mennyiségi adatokat is meg lehetett határozni [84].

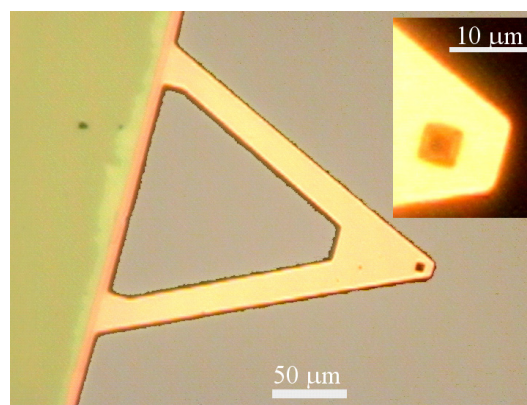
A leválasztott vékonyrétegek felületi morfológiájának vizsgálatára gyakran alkalmazzák az atomi erő mikroszkópot (Atomic Force Microscopy, AFM, SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék). Az AFM működése során egy - általában szilikonnitridből, esetleg gyémántból, volfrámból készített - tű pásztázza végig a minta felszínét, amelyet a kis erővel a felszínhez nyom. A tű függőleges helyzetének rögzítésével a minta topográfiai képe figyelhető meg.

Nanométeres tartományban makroszkopikus felszínről nem beszélhetünk, így a felvétel tulajdonképpen egy ekvipotenciális felületet ábrázol. Ez topográfiai és anyagi jellemzőket is magában foglal, bár ezek elválasztása meglehetősen bonyolult feladat.

A tű egy V alakú tartólemez csúcsára van integrálva. A lemez hátoldalán lévő tükröző felületet egy diódalézer világítja meg, amelynek fénye a fotodetektorra reflektálódik. Ilyen módon meg lehet határozni a tű pillanatnyi elhelyezkedését. A tű helyzetét a 2.6 ábra mutatja.



**2.6 ábra:** Az AFM tű tartólemeze



**2.7 ábra:** Az AFM tűje

A pásztázás egy piezo pozicionáló egység segítségével történik. Nagyobb méretekben (1-150  $\mu\text{m}$ ) az ún. tripod szkennert használatos, melyben csak függőleges pozicionáló kristály van, ez esetben az x-y pozicionálást a toronyba épített piezokristályok végzik. Kis tartományokban az ún. tube (cső) szkennert kell alkalmazni, melynek palástja hozza létre a két oldalirányú elmozdulásokat. Nanométeres tartomány vizsgálatakor a tű állandó erő üzemmódban pásztázza végig a felszínt. A tűnyomás a pásztázás során állandó, miközben a függőleges pozicionáló piezo kompenzálja a felszín egyenetlenségeit. A topográfia ekkor a z piezo vezérlőáramából származó jelet ábrázolja.

Az eszköz többfajta üzemmóddal rendelkezik: nem kontakt / kontakt állandó erő üzemmód, a rezgetett üzemmód és a lokális erő spektroszkópia üzemmód. A minta felszíne és a tű között alapvetően két típusú kölcsönhatásról beszélhetünk: az egyik a van der Waals típusú kölcsönhatás, a másik pedig az adhézió. Ha a szondát közelítjük a felszínhez, akkor közöttük elektrosztatikus jellegű van der Waals kölcsönhatás lép fel még mielőtt azok mechanikai kontaktusba léptek volna. Az ilyen típusú kölcsönhatás hosszútávú, így állandó erő üzemmódban leképezhető a felület, még akkor is, ha a tű és a felszín nincs közvetlen mechanikai kapcsolatban. A nem kontakt állandó erő üzemmód esetén a visszacsatolás a van der Waals potenciál egy pontjára van beállítva, így lehetővé válik például a felszínen lévő folyadékcseppek leképezése is. Az adhéziós erő jelentős járulékot adhat a rugóerőhöz, így ismerete elengedhetetlenül fontos. A lokális erő spektroszkópia üzemmód lehetőséget nyújt az adhéziós erő meghatározására. A rezgetett üzemmód felhasználható folyadékréteg

alatt adszorbeált nanométeres, szilárd objektumok megjelenítésére, illetve lokális Young-modulus számítására a leképezett felszín rugóállandó-térképe alapján.

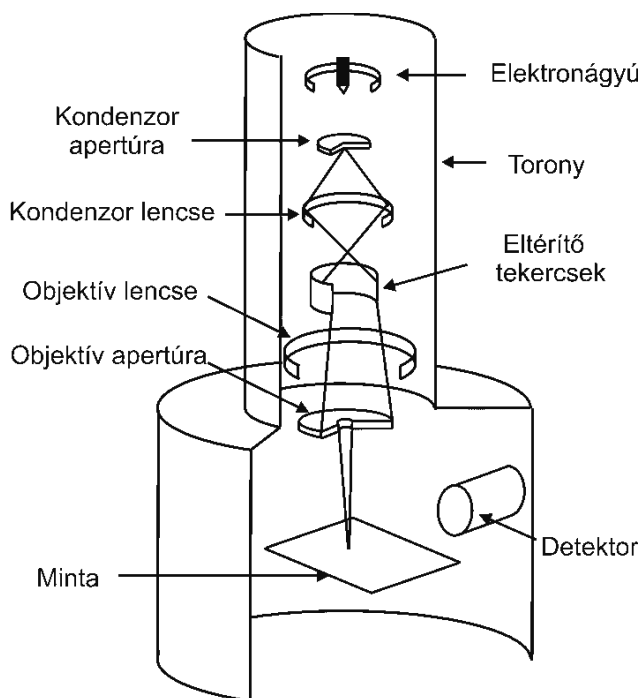
A kísérleteimnél réz nanorészecskéket vizsgáltam, amelyhez az AFM (PSIA XE100, SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) kontakt állandó erő üzemmódját alkalmaztam. Ugyanezt az üzemmódot használtam gyémántszerű amorf szénrétegek felületének tanulmányozásakor is.

A minta nagyított képének előállítására téremissziós katódú pásztázó elektronmikroszkóp (Field Emission cathode Scanning Electron Microscope, FESEM, SZTE TTIK) alkalmaztam.

Az elektronmikroszkópnak három alapvető fajtája létezik: pásztázó, transzmissziós, és emissziós elektronmikroszkóp. Az első két esetben az elektronnyaláb megvilágítja a mintát, és képet alkot a felületről, vagy a minta szerkezetéről, míg az utolsó esetben a minta maga az elektronnyaláb forrása.

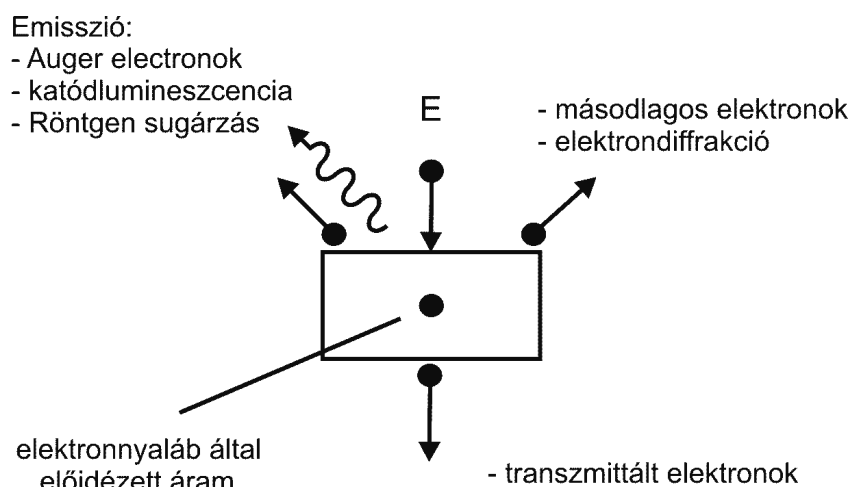
A pásztázó elektronmikroszkóp szerkezeti felépítésének fő részei: a) egy torony, amely magába foglalja az elektronágyút, az elektron-nyalábot a mintára fókuszáló mágneses lencsákat, a pásztázást vezérlő eltérítő tekercseket, az apertúrákat, és végül a mintakamrát. b) az elektronikai vezérlőegység és tápegység, illetve vákuumrendszer. A torony vázlatos felépítése a 2.8 ábrán látható.

Az elektronnyaláb és a minta kölcsönhatásának következtében a mintából elektronok és fotonok lépnek ki (ld. 2.9 ábra). A bejövő elektronok szóródnak a minta atomjain. Az atomok elektronfelhőjével való kölcsönhatás során, és másodlagos (szekunder) elektronok kibocsátását gerjesztik.



**2.8 ábra:** SEM torony szerkezete [85]

Elektronátmenetet hoznak létre a külső és belső héj között, amelyet röntgensugárzás kísér,



**2.9 ábra:** Az E energiájú elektronnyaláb és a minta kölcsönhatása során keletkező elektronok és sugárzás [85].

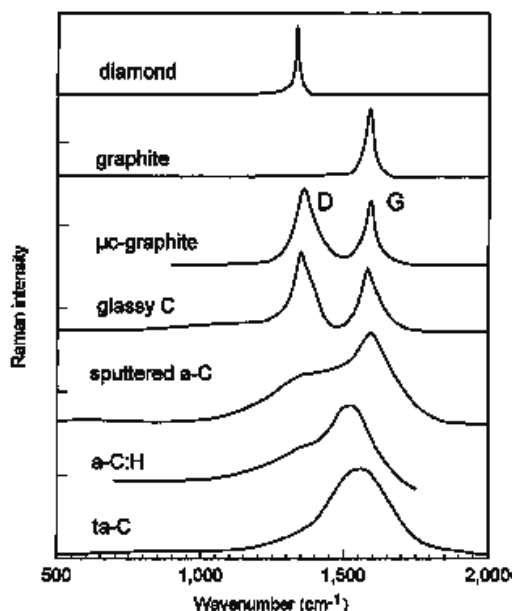
vagy Auger elektronok viszik el az energiakülönbséget. Az elektronnyaláb emellett katódlumineszcenciát is előidéz.

Az atommagok elektromos terével való kölcsönhatás során a belépő elektron pályája eltérül, és fékezési röntgensugárzás keletkezik. A mintából kilépő többszörösen eltérő elektronokat visszaszórt (backscattered) elektronoknak nevezzük. A szórási folyamatok során hő is keletkezik a mintában. Lehetőség van a transzmittált (a mintán áthaladó) elektronok detektálására is megfelelően vékony minta esetén. Az itt felsorolt jeleket mind detektálni lehet az elektronmikroszkópban, így valamennyi képalkotásra is felhasználható. Az elektronmikroszkóppal való vizsgálataimnál Si hordozó felületére leválasztott nanorészecskéket tanulmányoztam. A másodlagos elektronokat detektáló üzemmódot alkalmaztam a méréseknél, mert ebben az üzemmódban kaphatjuk a legjobb feloldást (1-2 nm), így információt a minta felületi sajátosságairól.

#### 2.4.2 Szerkezeti vizsgálat

A Raman spektroszkópia kiváló lehetőséget nyújt az amorf szén, illetve gyémántszerű szén vékonyrétegek szerkezetének meghatározására. A szénatomok között kialakuló kötések heterogenitása különféle rezgési módusok létrejöttéhez vezet.

A szén különféle módosulatai jól meghatározott Raman-eltolódással rendelkeznek. A grafitot 1580 1/cm körül megjelenő (G) csúcs jellemzi, amelynek eredete a grafit gyűrűk által alkotott sík rezgése. A gyémánt 1332 1/cm-nél mutat Raman-eltolódást. Bonyolultabb a spektrum az amorf, gyémántszerű, ill. mikrokristályos grafit rétegek esetén.



**2.10 ábra:** Az amorf, a mikrokristályos és az üvegszerű szén Raman-spektruma [86]

A Raman-spektrumban két sáv, csúcs jelenik meg, amelyet többnyire Gauss görbékkel - esetenként Lorentz görbékkel - lehet közelíteni. Az amorf szén jellemzője egy, a grafit G csúcsa környékén megjelenő intenzív, de nem éles csúcs, valamint egy D (disordered) sáv, amely a szerkezet rendezetlenségéből adódik. A szén mikro-kristályos, illetve üvegszerű megjelenése 1580 1/cm-nél és 1360 1/cm-nél mutat kis félértékszélességű csúcsokat. A 2.10 ábrán a szén, az amorf szén, valamint az üvegszerű és mikrokristályos szén Raman-spektrumának általános alakja látható [86].

Az impulzuslézeres rétegépítés során létrehozott vékonyrétegek szerkezetét az Uppsalai egyetem Renishaw micro-Raman spektrométerével tanulmányoztam. A Renishaw Raman spektroszkópban a monokromatikus fényforrások különböző hullámhosszúságú lézerek. A méréseimhez 514 nm hullámhosszú Ar ion lézert alkalmaztam. A fókuszált lézersugár a minta felszínére merőlegesen érkezik a spektroszkópban. A szórt sugárzás spektrumát - ráccsal való bontás után - egy CCD kamera méri. A műszerhez egy mikroszkópot is csatlakoztattak, amelynek segítségével pontosan beállítható a vizsgálandó tartomány, és lehetővé válik kis, akár mikronnyi méretű területek szelektív vizsgálata.

A gyémántszerű amorf szén rétegek optikai állandóit és vastagságát spektroszkópiai ellipszometriai (Woollam, M2000-F ellipsometer, SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) mérésekből határoztam meg. Az ellipszometria a mintára érkező és onnan visszaverődő fény polarizációs állapotának változását méri. A fény elektromos térerősségének p és s komponense (az előbbi a beesési síkkal párhuzamos, míg az utóbbi

arra merőleges összetevő) a reflexió során amplitúdó és fázisváltozást szenved el. A Fresnel-formulák segítségével leírhatók a reflexiók Fresnel-együtthatók:

$$(2.1) \quad r_s = \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_s = \frac{n_i \cdot \cos(\Phi_i) - n_t \cdot \cos(\Phi_t)}{n_i \cdot \cos(\Phi_i) + n_t \cdot \cos(\Phi_t)}$$

$$(2.2) \quad r_p = \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_p = \frac{n_t \cdot \cos(\Phi_i) - n_i \cdot \cos(\Phi_t)}{n_i \cdot \cos(\Phi_t) + n_t \cdot \cos(\Phi_i)}$$

ahol  $E_{0r}$  és  $E_{0i}$  a reflexió előtti és azt követő amplitúdókat,  $\Phi_i$  és  $\Phi_t$  a nekik megfelelő beesési és visszaverődési szögeket jelöli, míg  $n_i$  a közeg és  $n_t$  a minta törésmutatója. A komplex reflexiós arányt,  $\rho$ -t a reflexiók Fresnel-együtthatók, vagy a  $\Phi$  és  $\Delta$  szögek határozzák meg:

$$(2.3) \quad \rho = \frac{r_p}{r_s} = \exp(j \cdot \Delta) \cdot \operatorname{tg}(\Psi),$$

ahol  $\Delta$  az  $r_p$  és  $r_s$  fázisának a különbsége, míg  $\operatorname{tg}(\Psi) = |r_p / r_s|$ . Az ellipszométer a mért  $\Delta$  és a  $\Psi$  szögekből határozza meg a réteg (felület)  $n$  törésmutatóját,  $k$  extinkciós együtthatóját, illetve  $d$  rétegvastagságát [85, 87].

Az optikai paraméterek számolása – vázlatosan – a következőképpen történik:

- a mért minta esetén egy modellt alakítunk ki az optikai paraméterek és a vastagság kiszámítására,
- ha ezek az adatok nem ismertek, akkor becsült adatokkal számolunk elsőként,
- a számolást a mért adatokkal összehasonlítjuk, és ha szükséges, akkor a változók módosításával optimalizáljuk az illesztést.
- a közepes négyzetes eltérést (angolul Mean Squared Error, MSE) alkalmazzunk az illesztés pontosságának jellemzésére [87].

A berendezés a réteg vastagságát a visszaverődött fény, illetve a filmen áthaladt fény interferenciájából határozza meg. Az ellipszométer nm - néhány  $\mu\text{m}$  vastag rétegek vastagságának megállapítására alkalmas általában, ugyanakkor nagy abszorpcióval rendelkező filmeknél ez a tartomány jóval kisebb lehet, ami az abszorpciós behatolási mélység nagyságrendjébe esik.

A gyémántszerű szén rétegek esetében az optikai konstansokat a félvezetőknél alkalmazott Tauc-Lorentz oszcillátor közelítésből állapítottam meg. A hullámhosszfüggő extinkciós együttható meghatározása lehetőséget ad az optikai sáv szélesség ( $E_{04}$ ) számítására is. Definíció alapján az  $E_{04}$  azt az energiaértéket jelenti, ahol az abszorpciós tényező értéke  $10^4 \text{ 1/cm}$ .

### **3. fejezet: Ultrarövid lézerimpulzussal létrehozott ablációs felhő dinamikai vizsgálata**

Ebben a fejezetben femtoszekundumos lézerimpulzusokkal, eltérő céltárgyakon létrehozott ablációs felhők közvetlen (in-situ) vizsgálatát és azok jellemzőit mutatom be.

Elsődlegesen réz céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzussal (620 nm, 100 fs) létrehozott ablációs felhő időbeli változását ismertetem 0-1400 ps időskálán az ablációt követően. Az ablációs felhőt időkésleltetett, frekvenciakétszerezett femtoszekundumos lézerimpulzusok segítségével vizsgáltam. A kísérleti elrendezést és a mérési eredményeket a 3.1.1, illetve 3.1.2 alfejezetben tárgyalom, amit a mérési eredmények értelmezése követ a 3.1.3 fejezetben.

A 3.2 alfejezetben egyszeres, illetve időkésleltetett, kétszeres femtoszekundumos impulzusokkal (800 nm, 160 fs) megvilágított üvegszerű szén céltárgyból kilépő anyag jellemzőit mutatom be. Az ablációs felhőt lézer-indukált plazma spektroszkópai eljárással (LIBS) tanulmányoztam. Az ablációs felhő sugárzásában megjelenő ionos és atomi vonalak intenzitását összehasonlítom a lézer által megvilágított felület, az impulzusok energiája és a dupla impulzusok közötti időkésleltetés függvényében. A pontos kísérleti paramétereket ebben az esetben is a 3.3 fejezet elején mutatom be, amelyet a kísérleti eredmények ismertetése követ.

#### **3.1 Réz nanorészecskék időben bontott dinamikai vizsgálata kettős, femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával**

Az ultrarövid impulzus és a réz céltárgy kölcsönhatása után, a céltárgy felületéhez közel bekövetkező jelenségeket tanulmányoztam ebben a kísérletsorozatban. A megfigyeléseim a kölcsönhatást követő 1400 ps –os időtartamra terjedtek ki.

Ahogy az a bevezetőben említettem [1. fejezet] az általánosan alkalmazott módszer az ablációs felhő vizsgálatára, amikor a részecskék terjedési irányára merőlegesen detektálják a felhő emisszióját. Az optikai spektroszkópai módszerek segítségével el lehet különíteni az ablációs felhő részecskéit, az ionokat, atomokat, vagy éppen a nanorészecskéket, nagyobb fragmentumokat. Az ionok és a gerjesztett atomok emisszióját határozott spektrumvonalak, míg a nagyobb részecskéket feketetest-sugárzás jellegű fénykibocsátás jellemzi. A feketetest-sugárzás méréséből a nanorészecskék hőmérsékletére

lehet következtetni. Az ablációs felhő sugárzásának időbeli nyomon követésével a részecskék sebességének meghatározására is lehetőség nyílik: egy gyors fotoelektron-sokszorozóval időben rögzíthető a céltárgyból kilépett anyag emissziója a céltárgy felületétől adott távolságban, melyből kiszámolható a részecskék sebessége. Az említett módszerek hátránya, hogy az a tartomány, amely a segítségükkel tanulmányozható a céltárgytól mm-es távolságban helyezkedik el, ugyanakkor a kölcsönhatást követő kezdeti jelenségek a céltárgy felületéhez közelebb játszódnak le, mielőtt az ablációs felhő kitágulna.

A fenti problémák részben orvosolhatók dupla lézerimpulzus alkalmazásával. Ebben az esetben az első impulzus létrehozza az ablációs felhőt, míg a második impulzus a céltárgy felületén vagy ahhoz közel hat kölcsön a céltárggyal, illetve az abból távozó anyaggal és információt ad a lejátszódó jelenségekről.

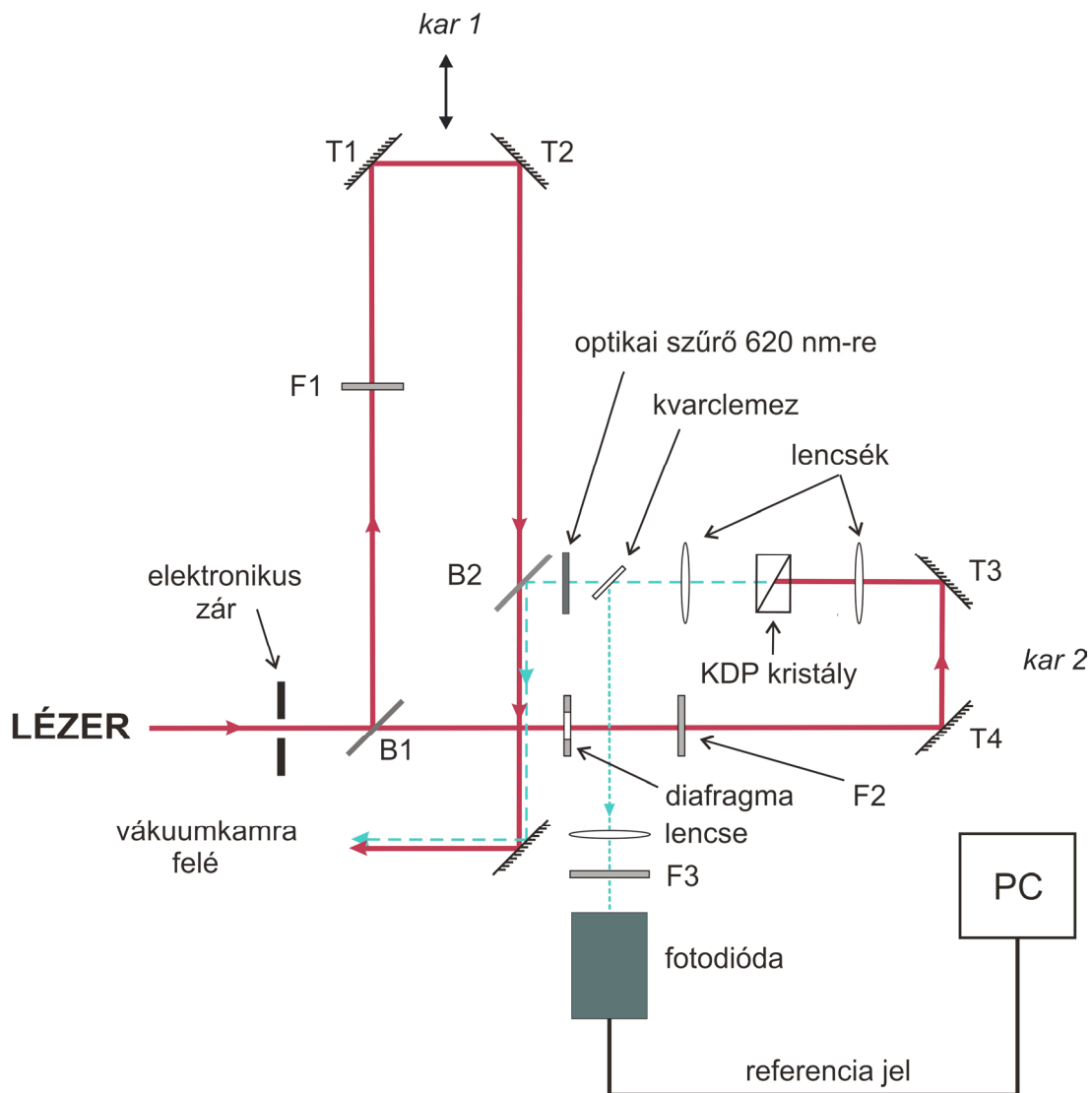
Az utóbbi módszert felhasználva célul tűztem ki, hogy a réz céltárgyból a lézeres megvilágítás hatására keletkező részecskéket a céltárgy felületén, illetve ahhoz közel tanulmányozzam kettős lézerimpulzusok segítségével, és így képet kapjak az ablációs felhő kialakulásának kezdeti időszakáról. Megvizsgáltam a nanorészecskék keletkezésének idejét az anyageltávozást előidéző lézerimpulzus energiasűrűségének a függvényében. A nanorészecskék jelenlétét az ablációs felhőben olyan kísérletek is alátámasztották, amelyek során az ablációs felhő anyagát egy hordozón csapattam le. Erről a dolgozat 5.1 fejezetében számolok be részletesen.

### **3.1.1 Kísérleti elrendezés**

A kísérletet egy négy lépcsőben erősített, femtoszekundumos, ütköző impulzusokkal módusszinkronizált festék oszcillátorral kiviteleztem (2. fejezet). A kettős impulzusok előállításához a p polarizált, 620 nm hullámhosszú lézernyalábot egy Michelson-interferométerbe vezettem, ahol két nyalábosztón haladt keresztül. Az elrendezés sematikus vázlata a 3.1 ábrán látható. Annak érdekében, hogy az ablációt előidéző nyalábot és az ablációs felhőt vizsgáló lézernyalábot detektáláskor, a visszaverődő jelben jól el lehessen különíteni, megváltoztattam a próba nyaláb frekvenciáját. Az interferométer egyik karjában egy KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) kristályt helyeztem el, amelybe belefókuszálva a szürke szűrőkkel gyengített, és diafragma által kivágott nyalábot, a bemenő impulzus második harmonikusa keletkezett. Az interferométernek ugyanebben a karjában egy spektrális szűrőt is elhelyeztem, amely a kristályból kilépő nyaláb 620 nm hullámhosszú



részt teljesen kiszűrte és csak a 310 nm-es nyaláb haladt tovább. A frekvenciakétszerezett nyaláb intenzitása az abláló impulzusnak mindössze 1600-ad része volt, így elkerülhető volt az ablálás a második impulzussal. A kísérletek alatt folyamatosan mértem az ultraibolya nyaláb intenzitását úgy, hogy a nyaláb egy részét egy 0,5 mm vastagságú kvarclemmez segítségével kicsatoltam és egy fotodiódába vezettem, ahol a referencia jelet a hozzá csatlakoztatott számítógépen rögzítettem.



**3.1 ábra:** A Michelson-interferométer felépítése, ahol B1, B2 nyalábosztókat, T1, T2, T3, T4 tükröket, míg F1, F2, F3 szürke szűrőket jelölnek.

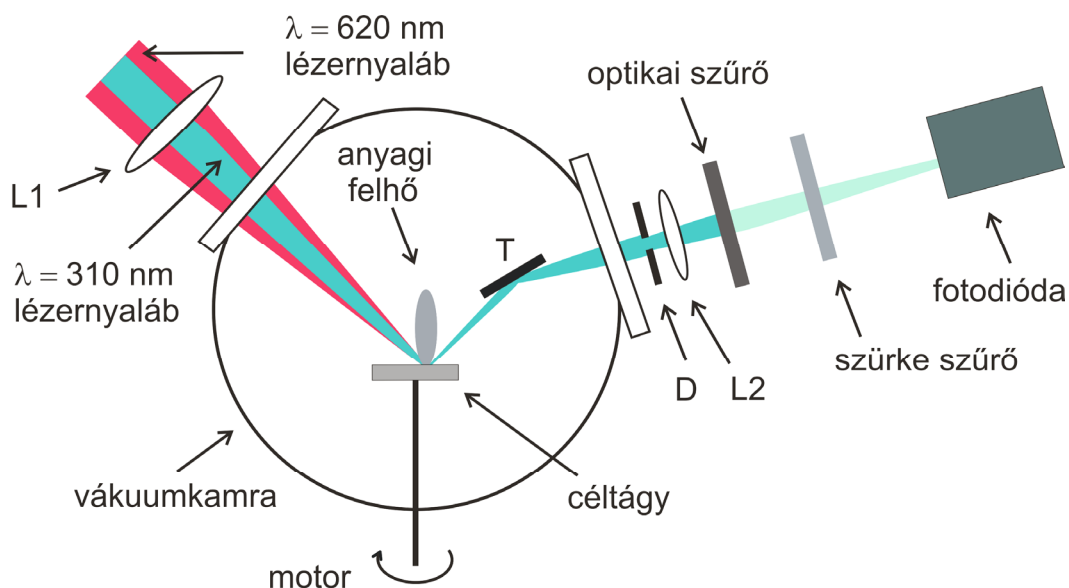
A Michelson-interferométerben a két impulzus közötti időkétszerezést az első kar hosszának módosításával 0 ps és 1,5 ns között változtattam. A két nyaláb közötti nulla időkétszerezés beállításához a szürkeszűrőket üveglapokkal, míg a KDP kristályt egy

megfelelő vastagságú üvegtömbbel helyettesítettem, ezzel biztosítva az egyenlő optikai úthosszat az interferométer karjaiban. Ezt követően az első karban lévő tükröket elmozdítottam mindaddig, míg a két nyaláb közötti interferencia sávok meg nem jelentek. Az első kar ezen pozíciója tartozott a 0 ps időkéséshez.

A 3.2 ábra a két lézernyaláb útját mutatja be a Michelson-interferométer után elhelyezett vákuumkamrában. A két eltérő hullámhosszúságú lézernyaláb  $45^\circ$ -os beesési szög alatt érte el a polírozott réz céltárgy felületét. A 0,5 cm vastagságú réz korong egy motor által forgatható mintatartón helyezkedett el a vákuumkamrában. A kísérletek során minden egyes lézerimpulzus a céltárgy új, még nem károsodott felületét világította meg. A vákuumkamrában a nyomás  $\sim 10^{-4}$  Pa volt a kísérletek alatt, amelyet egy turbomolekuláris szivattyú alakított ki.

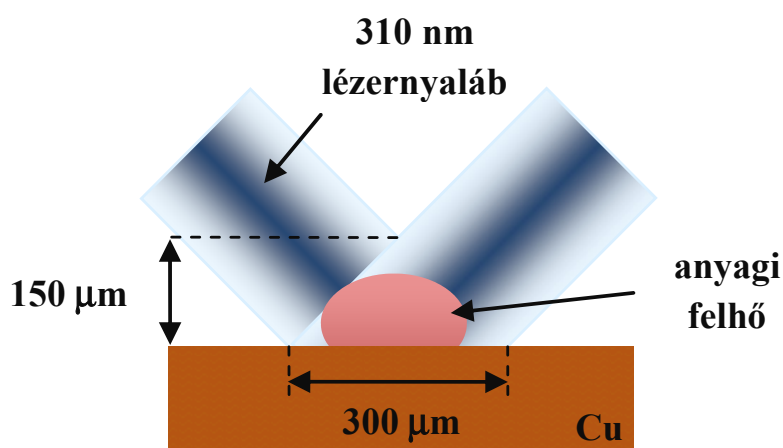
A vákuumkamra előtt elhelyezett 30 cm fókusztávolságú kvarc lencsével fókuszáltam a két nyalábot a réz korong felületére. A fókuszolt elliptikus alakot vett fel a céltárgy felületén, amelynek nagytengelye  $200\text{ }\mu\text{m}$  volt  $\lambda=620\text{ nm}$  esetén, míg  $300\text{ }\mu\text{m}$  a  $\lambda=310\text{ nm}$  hullámhosszú nyalábnál. A foltméretbeli különbségek a nyalábkeresztmetszet, és a nyalábok hullámhosszának eltéréséből adódtak. A réz felületén a két nyaláb minden egyes időkésleltetés esetén átlapolódott.

A frekvenciakétszerezett nyalábot, a céltárgy felületéről való visszaverődés után, egy mikroszkóp objektívvel a gyors fotodióda felületére képeztem le (dióda típusa: Thorlabs DET210). A jel útjába egy diafragmát helyeztem el a vákuumkamra után, amely a kamra tárgyain szóródott fény jelentős részét kiküszöbölte. Az ablációt előidéző lézerimpulzus fényét egy olyan spektrális szűrővel szűrtem ki (Schott BG3 Glass Filter), amely csak a  $\sim 280\text{-}500\text{ nm}$ -es tartományban és  $700\text{ nm}$  felett eresztette át a fényt. Ezzel a szűrővel a  $620\text{ nm}$ -es nyaláb intenzitása  $10^5$ -en részére csökkent, míg a  $310\text{ nm}$ -es nyaláb intenzitása 1,1-ed részére. A fotodióda érzékenységét is figyelembe véve megállapítottam, hogy a két nyaláb intenzitásának aránya a fotodiódán,  $I_{310\text{ nm}} / I_{620\text{ nm}}$  57 és 20 között változott a kísérletek folyamán, következésképpen elsősorban a reflektált nyalábot érzékelt a fotodióda az impulzusok közül. A  $I_{310\text{ nm}} / I_{620\text{ nm}}$  arány változását az abláló lézernyaláb intenzitásnak módosítása okozta, míg a próbaimpulzus intenzitása minden kísérletnél állandó volt.



**3.2 ábra:** Kísérleti elrendezés az ablációs felhő vizsgálatára. Az ábrán alkalmazott jelölések: L1 30 cm fókusztávolságú kvarc lencse, L2 mikroszkóp objektív; D diafragma; T tükör.

Ennek alapján elmondható, hogy a fotodiódán ténylegesen mért jel a visszaverődött ultraibolya fénytől, és az ablációs felhő - megfigyelt térfogatból származó - sugárzásából tevődött össze. Egyszerű geometriai meggondolás eredményeképpen meghatároztam a megfigyelt térfogat céltárgy felületére merőleges kiterjedését. Ez a távolság maximálisan  $150\ \mu\text{m}$  volt a felülettől mérve, ahogy az a 3.3 ábrán megfigyelhető.



**3.3 ábra:** A megfigyelt térfogat kiterjedése

A kísérleteket egyszeres lézerimpulzusokkal végeztem el, amelyeket egy elektronikus zár segítségével állítottam elő a Michelson interferométer előtt (ld. 3.2 ábra). A zár és a két fotodióda működését egy program vezérelte, amely a fotodiódák jelét is rögzítette a zár nyitásakor.

A mérés menete a következő volt:

- (1) először a réz korong felületét megvilágítottam az UV nyalábbal, és rögzítettem a reflektálódott nyaláb intenzitását,
- (2) ezt követően a céltárgy ugyanazon felületén alkalmaztam mindkét impulzust a megfelelő időközök mellett, és mértem a második impulzus reflexiójának megváltozását.

A 3.1.2 fejezetben ezeknek a méréseknek az eredményeit ismertetem, mint az ablációs felhő állapotának in-situ vizsgálatát.

Ezt követően - ugyanebben a fejezetben - a 620 nm hullámhosszú nyalábbal való megvilágítás hatására a réz korongból kilépő részecskék ex-situ vizsgálatát mutatom be. A részecskéket egy Si hordozó felületén fogtam fel, amelyet a céltárgy felületével párhuzamosan, tőle 5 cm távolságban helyeztem el a vákuumkamrában. A távoluló ablációs felhő megközelítőleg a Si lemez közepét érte el. Annak érdekében, hogy a szilíciumon lerakódott részecskék struktúráját és méreteloszlását meg lehessen határozni az abláló impulzusok számát az intenzitásuktól függően változtattam, így elkerülhető volt a részecskék átfedése a hordozó felületén. A réz nanorészecskék alakját nagy felbontású pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, Jeol 5910-LV és FESEM, Hitachi S-4700) és atomi erő mikroszkóppal (AFM, PSIA XE100) tanulmányoztam.

### **3.1.2 Kísérleti eredmények**

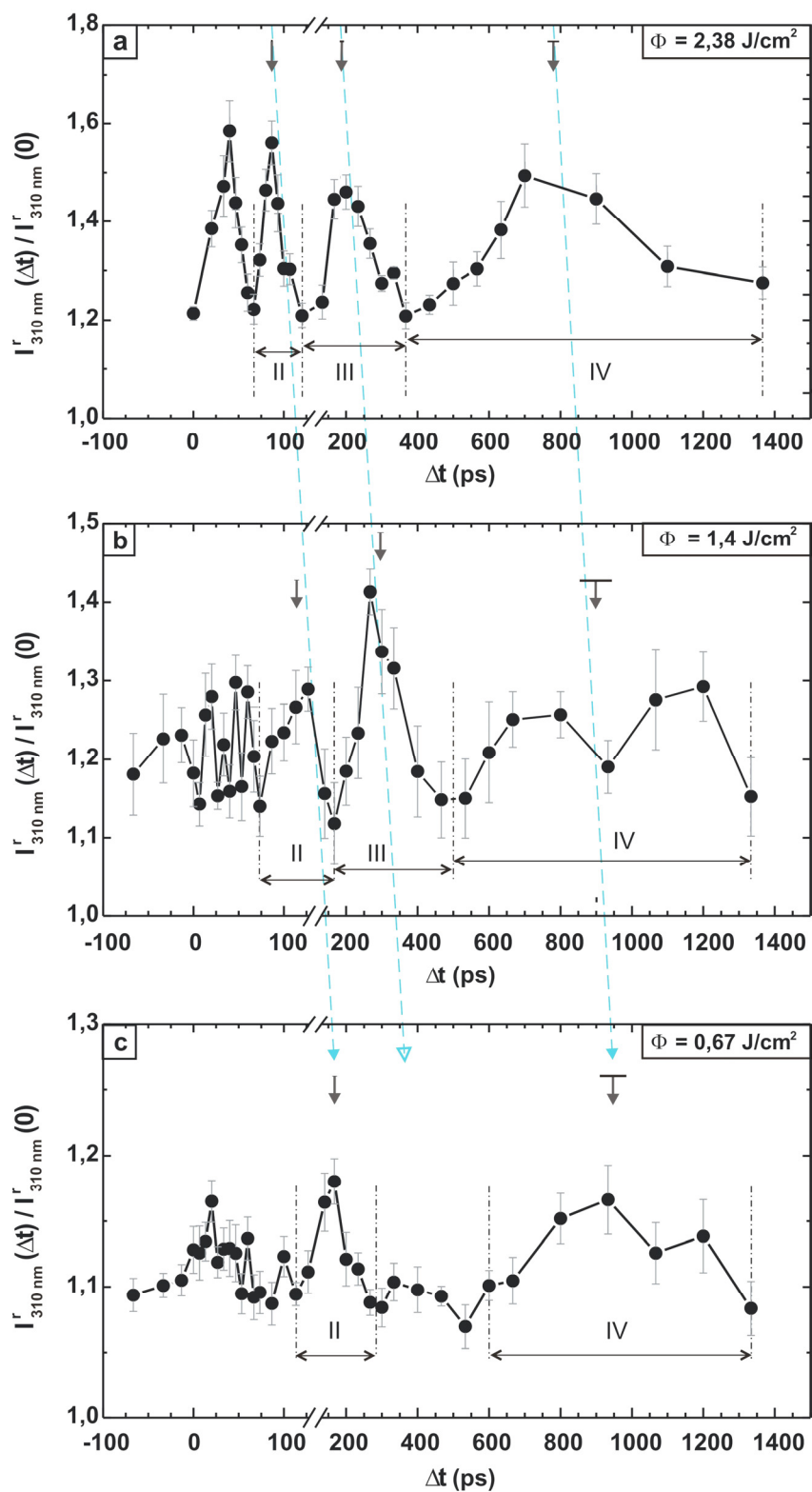
A réz céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzussal (620 nm, 100 fs) létrehozott ablációs felhő időbeli változásának vizsgálatához az ablációs felhővel kölcsönható UV lézerimpulzus intenzitását vizsgáltam. Az abláló lézerimpulzus átlagos energiasűrűség értékei  $2,38 \text{ J/cm}^2$ ,  $1,4 \text{ J/cm}^2$  és  $0,67 \text{ J/cm}^2$ , amelyeknek megfelelő intenzitásértékek:  $2,38 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ,  $1,4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  és  $0,67 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  voltak. Az energiasűrűséget az impulzus útjába helyezett szürke szűrő (F1 szűrő a 3.1 ábrán) segítségével állítottam be, míg az UV impulzus intenzitása állandó maradt. A kísérlet előtt meghatároztam a réz céltárgy felületén visszaverődött UV nyaláb intenzitását, amelyet  $I_{310 \text{ nm}}^r(0)$ -vel jelöltem. A felület 620 nm-es nyalábbal történő ablációja után  $\Delta t$  időközesssel ismét megmértem a

felületet elérő, reflektálódott UV impulzus intenzitását,  $I_{310\text{ nm}}^r(\Delta t)$ -t. Az intenzitás relatív megváltozását,  $I_{310\text{ nm}}^r(\Delta t) / I_{310\text{ nm}}^r(0)$  -t ábrázoltam az impulzusok közötti időkézés függvényében a 3.4 ábrán. Minden mérési pont 10 mérésnek az átlagértéke, így a feltüntetett mérési hiba a statisztikai hibát tükrözi. A grafikonokon megfigyelhető, hogy az intenzitásarány 1-től különböző értéket vesz fel minden időkézésnél. Ennek oka, hogy a 620 nm-es lézerimpulzussal keltett ablációs felhő sugárzását is detektálta a fotodióda a reflektált nyalábbal együtt a ms-os mérési időablakban, így a jel időkézésétől függetlenül megnövekedett egy konstans értékkel. A konstans nagysága az abláló lézerintenzitás értékétől függött. Ez a sugárzás az ablációt követően az UV nyaláb nélkül is detektálható volt a fotodiódán.

A 3.4/a grafikonon három keskeny és egy szélesebb csúcsot figyelhetünk meg. 0 ps időkézésnél az UV nyaláb reflexiója gyorsan növekszik és 40 ps-nál éri el a maximumát, majd visszacsökken az eredeti értékre 20 ps alatt. A második keskeny csúcsnak 90 ps körül van maximuma. Ezt a harmadik keskeny csúcs követi 190 ps-nál, és végül az utolsó széles csúcs jelentkezik 800 ps-nál.

Az abláló lézerimpulzus intenzitásától függetlenül a grafikonok struktúrája hasonló, és a második keskeny csúcs, illetve az utolsó széles sáv minden alkalmazott intenzitás értéknél megtalálható (3.4/b, c ábrák). A 620 nm-es lézernyaláb intenzitásának csökkenésével az első csúcs zajossá válik, míg  $0,67 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  értéknél már nem egyértelmű a jelenléte.

A csúcsokat log-normális eloszlásfüggvénnyel tudtam megilleszteni, amelynek a paramétereit az 3.1 táblázatban foglaltam össze. A táblázat tartalmazza a maximumok helyeit ( $t_{\text{max}}$ ), a csúcsokat elkülönítő időkézések értékeit ( $t_k$ ), és a IV csúcsra illesztett grafikon alatti területet. A maximumok elhelyezkedését, illetve annak intenzitásfüggését az ábrákat átszelő szaggatott vonal érzékelteti. A maximumok helye a nagyobb időkézések felé tolódik el csökkenő abláló lézerintenzitásoknál.



**3.4 ábra:**  $I_{310 \text{ nm}}^r(\Delta t) / I_{310 \text{ nm}}^r(0)$  intenzitásarány a lézerimpulzusok közötti időközés ( $\Delta t$ ) függvényében eltérő abláló lézer energiasűrűség értékei a)  $\Phi=2,38 \text{ J/cm}^2$ , b)  $1,4 \text{ J/cm}^2$ , c)  $0,67 \times \text{J/cm}^2$  esetén. A grafikonokat átszelő szaggatott vonalak a csúcsok helyének eltolódását érzékeltetik.

$I_{620\text{ nm}}$ (W/cm <sup>2</sup> )	II. csúcs		III. csúcs		IV. csúcs		$A_{\text{IV csúcs}}$ (a. u.)
	$t_k$ (ps)	$t_{\text{max}}$ (ps)	$t_k$ (ps)	$t_{\text{max}}$ (ps)	$t_k$ (ps)	$t_{\text{max}}$ (ps)	
$2,38 \times 10^{13}$	$64,4 \pm 14,7$	$86,9 \pm 0,9$	$123 \pm 29,7$	$188,8 \pm 12,2$	$405,9 \pm 44,3$	$782 \pm 16,2$	$175,5 \pm 7,2$
$1,4 \times 10^{13}$	$80 \pm 24,8$	$113,5 \pm 5,3$	$161 \pm 15,5$	$294,4 \pm 8,9$	$489,2 \pm 62,6$	$891,9 \pm 44,7$	$129,2 \pm 15,6$
$0,67 \times 10^{13}$	$120,5 \pm 9$	$167,1 \pm 6,9$	hiányzik		$500,2 \pm 34,3$	$945,8 \pm 37,1$	$43,4 \pm 7,1$

**3.1 táblázat:** A csúcsokra illesztett log-normális függvény maximuma ( $t_{\text{max}}$ ) és a csúcsokat elválasztó időkések helyei ( $t_k$ ) az abláló lézerintenzitás függvényében. A IV csúcs alatti területet is tartalmazza a táblázat ( $A_{\text{IV csúcs}}$ ). A feltüntetett hibaértékek az illesztésből adódó hibát jelölik.

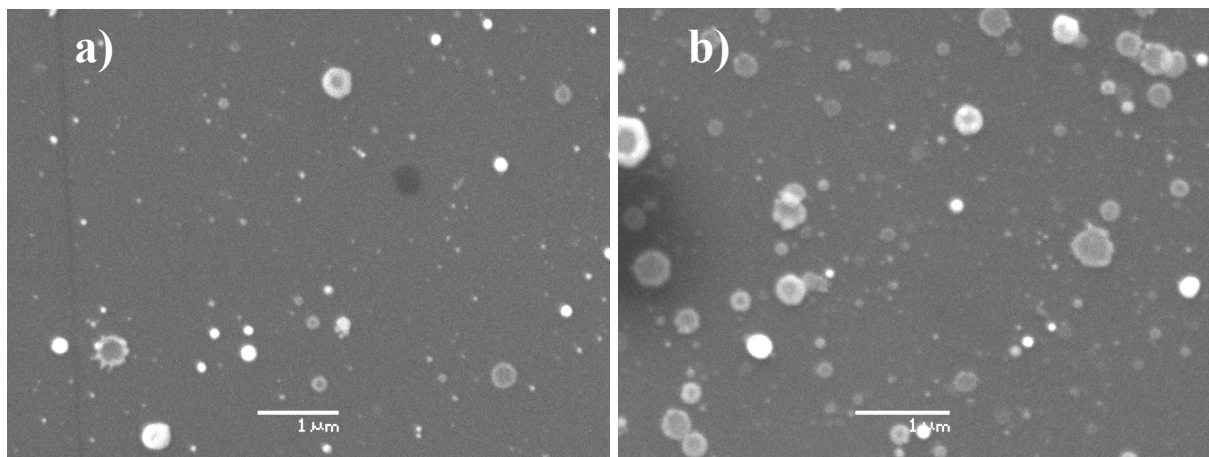
Az ablációs felhő ex-situ vizsgálatához a réz céltárgyból eltávozott anyagot egy szilícium hordozó felületére választottam le. E kísérletekben az abláló lézerimpulzusok intenzitása megfelelt a fent említett kísérletben alkalmazottnak. A leválasztás kísérleti paramétereit a 3.2 táblázat foglalja össze. A mintákról nagy felbontású pásztázó elektronmikroszkóppal felvételeket készítettem, amelyekből néhány jellemző képet a 3.5/a, b ábrákon mutatok be. A felvételek egyértelműen bizonyítják a nanorészecskék jelenlétét az ablációs felhőben.

Minta	$I_{620\text{ nm}}$ (W/cm <sup>2</sup> )	Impulzusok száma	Impulzusonkénti leválasztott térfogat 1 $\mu\text{m}^2$ -re ( $\mu\text{m}^3$ )
CuI	$0,67 \times 10^{13}$	1200	$(5,3 \pm 0,7) \times 10^{-6}$
CuII	$1,42 \times 10^{13}$	1200	$(8,5 \pm 1,5) \times 10^{-6}$
CuIII	$2,38 \times 10^{13}$	600	$(10 \pm 1,1) \times 10^{-6}$

**3.2 táblázat:** Réz céltárgyból Si hordozó felületére leválasztott minták kísérleti adatai

A nanorészecskék többnyire körszimmetrikus alakot vesznek fel, de megfolyt, illetve koronaszerűen kicsapódott fragmentumok is megjelennek a felületen (3.5 ábra). Nagy energiasűrűségű impulzusok alkalmazásakor az alacsonyabb energiasűrűségekre jellemző részecskealakzatok is megtalálhatók a hordozón. Ez a lézernyaláb energia-eloszlásának inhomogenitásából adódik. A részecskék apró folyadékcseppeként viselkednek, amelyek a hordozóval való ütközés során deformálódnak. Az ütközés után a részecskék gyors

hűtése is bekövetkezik, amelynek eredményeképpen keletkeznek a "befagyott" formák. A nanorészecskék eloszlásának tárgyalására az 5.1 fejezetben térek ki részletesen.



**3.5 ábra:** SEM felvételek a lecsapatott réz nanorészecskékről a)  $0,67 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  és b)  $2,38 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  lézerintenzitások esetén. Az felvételeknél alkalmazott nagyítás 20000 x.

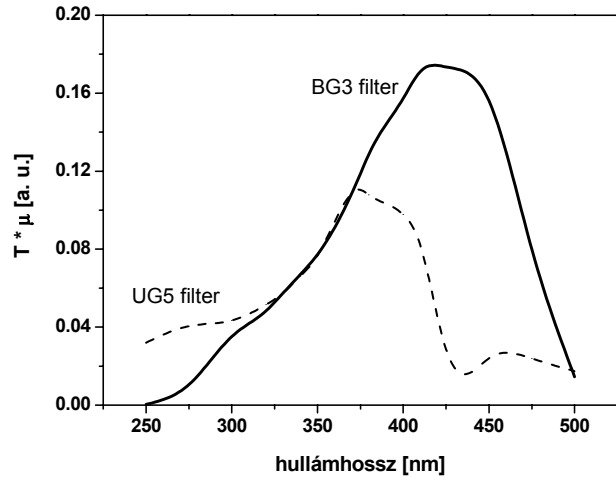
### 3.1.3 Kísérleti eredmények értelmezése

A fotodióda által detektált jel lézeres ablációt követő növekedésének magyarázatához meg kell vizsgálni, milyen összetevői lehetnek a jelnek. A  $I_{310 \text{ nm}}^r(\Delta t) / I_{310 \text{ nm}}^r(0)$  megváltozását részben az UV nyaláb reflexiójának módosulása okozza. Emellett az UV impulzus és a céltárgyból eltávozott anyag kölcsönhatása révén a nyaláb a kialakuló ablációs felhőt is gerjesztheti, amelynek következtében a felhőt alkotó részecskék sugárzása megnövekszik. Néhány tanulmányban korábban már ismertették, hogy kettős lézer-impulzusok alkalmazása esetén az ablációs felhő sugárzásának megerősödése tapasztalható [88-91]. Ezekben a kísérletekben az ablációs felhő létrehozása és utógerjesztése egymást követő azonos energiájú és hullámhosszú impulzusokkal történt eltérő céltárgyakon. A mi esetünkben azonban a jelenség bonyolultabb, ugyanis az itt alkalmazott eltérő hullámhosszú impulzusokra különböző az anyag válasza, ahogy azt a későbbiekben látni fogjuk. Összességében a detektált jel intenzitásának megváltozása függ az UV nyaláb reflexiójának, abszorpciójának időbeli fejlődésétől, illetve a második impulzus által gerjesztett ablációs felhő sugárzásától.

Annak érdekében, hogy a visszaverődött UV nyaláb jelét elkülönítsem az anyagi felhő 310 nm-es impulzussal gerjesztett sugárzásától újabb kísérleteket végeztem, ahol a korábbitól eltérő spektrális áteresztőképességű szűrőt (Schott UG5 Glass Filter) helyeztem el a

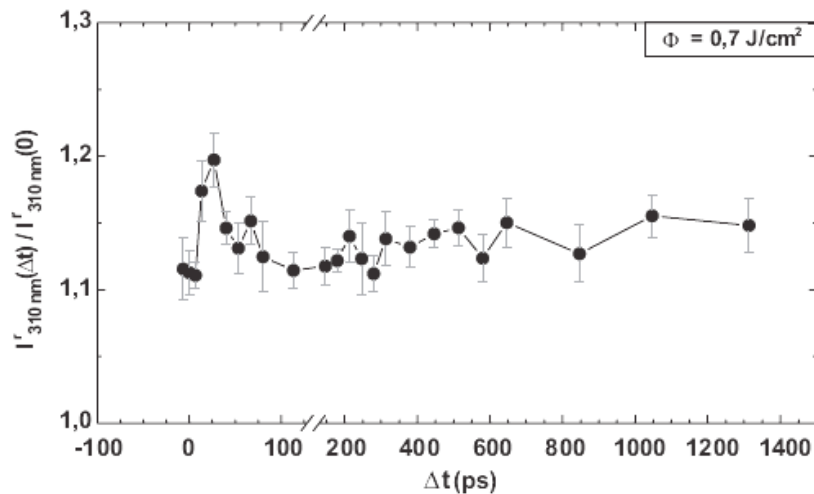


mikroszkóp objektív (L2 a 3.2 ábrán) és a detektor között. Ez a szűrő átengedi a 310 nm-es hullámhosszat a BG3 szűrőhöz hasonlóan, ugyanakkor áteresztő-képessége kisebb a 375-500 nm-es tartományban. A 3.6 ábrán az alkalmazott szűrők spektrális áteresztőképességének ( $T$ ) és a detektor spektrális érzékenységének ( $\mu$ ) a szorzatát ábrázoltam a hullámhossz függvényében. A két szűrő között csak az áteresztett spektrális tartományban volt lényeges eltérés.



**3.6 ábra:** Az alkalmazott szűrő (BG3 vagy UG5) és a detektor által alkotott rendszer spektrális érzékenysége

Az UG5 szűrővel végzett kísérletek eredményét mutatja a 3.7 ábra, ahol az abláló lézerimpulzus intenzitása  $0,7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  volt. Ebben az esetben nem tapasztalhatók a II-IV csúcsok, mindössze az I. csúcs jelenik meg az UV nyaláb intenzitásának időbeli fejlődésében.



**3.7 ábra:**  $I'_{310 \text{ nm}}(\Delta t) / I'_{310 \text{ nm}}(0)$  intenzitásarány a lézerimpulzusok közötti időköz (Δt) függvényében az abláló lézer  $\Phi=0,7 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségénél.

Mivel az abláló lézerintenzitás hasonló volt a 3.4/c ábrán reprezentált kísérleteknél alkalmazott intenzitáshoz, a két grafikon összehasonlítható. A grafikonok közötti

különbségek a szűrők eltéréséből adódnak, így a 3.4/c ábrán a 375-500 nm –es spektrális tartomány detektált jelhez való hozzájárulását figyelhetjük meg. Ennek megfelelően az I. csúcs csak a lézerrel meglőtt felület reflexióváltozásának a következménye, míg a II-IV csúcsok az ablációs felhőt alkotó részecskék sugárzásából erednek.

Az  $I_{310\text{ nm}}^r(\Delta t) / I_{310\text{ nm}}^r(0)$  jel időbeli fejlődéséből arra a következtetésre jutottam, hogy a fotodiódán detektált jel a céltárgyból eltérő időben kilépő részecskék jelenlétére utal. Ezt a következtetést fejtem ki és támasztom alá az alábbiakban. A 620 nm-es impulzussal megvilágított és ablált céltárgyat gyorsabban elhagyó részecskék a felületből hamarabb lépnek ki és a sűrűségük is rohamosan lecsökken. Ennek az egyszerű elképzelésnek az alapján 0, vagy rövid időközések esetén a második impulzus a leggyorsabb részecskék által alkotott rétegen visszaverődik vagy gerjeszti azt. Ezt követően az impulzusok közötti időközések növekedésével a gyors részecskék által alkotott felhő kitágul, sűrűsége lecsökken, így a reflektált jel vagy a tőle származó sugárzás is gyengül. Végül a második impulzus számára átlátszóvá válik a felhő (nem detektálható a jelbeli különbség többé), amelyet a  $I_{310\text{ nm}}^r(\Delta t) / I_{310\text{ nm}}^r(0)$  jel eredeti értékre való visszatérése mutat (3.4 ábra). Ezután az ablációs felhő egy lassabb, de sűrűbb része válik láthatóvá az UV impulzus számára. A korábbi in situ ablációs vizsgálatokkal [41, 92] összhangban a részecskék sebességének megfelelően a detektált négy csúcs a 310 nm hullámhosszú impulzus és az elektronok (I. csúcs), ionok (II. csúcs), atomok (III. csúcs) és végül a nanorészecskék (IV. csúcs) közötti kölcsönhatásnak tulajdonítható.

Vizsgáljuk meg közelebbről a lézerimpulzusok és a részecskék között lejátszódó kölcsönhatásokat. A 620 nm –es impulzussal való megvilágítás során a lézer energiáját a szabad elektronok abszorbeálják a fém céltárgyban (inverz Bremsstrahlung jelenség). A réz céltárgy alkalmazásakor a szabad elektronokon kívül a  $d$  sávon elhelyezkedő elektronok is jelentős szerepet játszanak a fotonok és az anyag kölcsönhatásában. A réz kötésienergiája  $[Ar]3d^{10}4s^1$  megengedi, hogy a  $d$  sávon elhelyezkedő elektronok a vezetési sáv szabad energiaszintjeire kerüljenek 2 eV energia elnyelése révén, míg 4 eV energia abszorpciója szükséges ahhoz, hogy az elektronok a vezetési sávból kilépjenek. Ennek megfelelően a réz abszorpciók együtthatója növekszik az energiával, így 4 eV esetén 7,13 százalékkal nagyobb, mint 2 eV-nál [93]. A 2 eV-os energia megfelel a kísérletben alkalmazott abláló impulzus foton energiájának, míg 4 eV az UV foton energiája. Ez azt mutatja, hogy egy szabad elektron keletkezéséhez legalább két foton elnyelése szükséges a 620 nm-es lézerimpulzus esetén, ugyanakkor ez egyetlen foton abszorpciójával

megvalósítható az UV impulzusnál. Mivel az elektronrendszer és a lézerimpulzus közötti kölcsönhatás ideje rövid, ez alatt az időtartam alatt nem következik be jelentős energiatranszport a rács felé a tömbi anyagba, és az impulzus energiája egy vékony felületi rétegben nyelődik el (tipikusan néhány 10 nm). Az abláló impulzus rövid impulzusideje és a nagy intenzitások ( $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>) azt eredményezik, hogy a lézer impulzus elnyelődését követően egy vékony elektron plazma réteg jön létre a céltárgy felületén. A szabad elektronokból álló plazma kialakulása és relaxációja megváltoztatja a céltárgy optikai tulajdonságait, mégpedig átmenetileg megnöveli a réz reflexióját [94, 60, 61].

A lézeres megvilágítás után néhány ps-mal az elektron alrendszer átadja az energiáját a rácsnak, aminek következtében megemelkedik a rács hőmérséklete [44]. A lézernyaláb energiasűrűségétől függően homogén nukleáció, fragmentálódás vagy elgőzölgés következik be [57]. Valamennyi folyamat megváltoztatja a felület morfológiáját, amely hatással van az anyag abszorpciójára [95] reflexiójára [67], és a szórásra [68]. A felsorolt jelenségek együttes hatásának az eredménye a 3.4 ábrán megjelenő I. csúcs.

Az elektronok kilépését a felületből gyorsan követi a pozitív ionok felületből való kiszakadása [89]. Az ionok kibocsátását kiváltó ok egy kétpólusú elektromos tér kialakulása a felület közelében az elektronok kilépését követően (a jelenséget Coulomb robbanásnak is nevezik) [38]. Az időkéscsúsztatott UV impulzus az elektronok után az ionokból álló felhővel hat kölcsön, és gerjeszti azt. Az ionfelhő sugárzása növekedést idéz elő a detektált jelben.

Nagyobb időkéscsúsztatások esetén az UV impulzus hasonló módon befolyásolja a felületből kilépő atomokat is. Az UV impulzussal való megvilágítás és gerjesztés hatására a részecskék atomos és ionos vonalakat bocsátanak ki, amelyeknek a 375-500 nm spektrális tartományba eső része idézi elő a szélesebb harmadik sáv kialakulását a detektált jelben (lásd a spektrális szűrők tulajdonságai).

Az utolsó, IV. széles csúcs nagy időkéscsúsztatások esetén a nanorészecskék kialakulását reprezentálja az UV impulzus által vizsgált térfogatban [41, 96]. Az utóbbi feltételezést több érv és megfigyelés támasztja alá:

- (1) A második impulzus a kialakuló nanorészecskékkel kölcsön hat és megnöveli azok hőmérsékletét. Mivel a nanorészecskék fekete-test sugárzók, így a sugárzásuk széles spektrális tartományra terjed ki, amelynek maximuma a kék tartomány felé (azaz a rövidebb hullámhosszak felé) tolódik el a hőmérséklet emelkedésével. A kísérleteimnél alkalmazott szűrőkre tett korábbi részletes leírásomban bemutattam, hogy a 375-500 nm –es tartományba eső sugárzás kritikus szerepet játszik a

detektált jelben. A részecskék fekete-test sugárzásának ebbe a tartományba eső része a szűrőkön keresztülhalad és detektálható a fotodiódával.

- (2) Az UV impulzussal előidézhető a nanorészecskék széttöredezése, amely hatást gyakorolhat a megfigyelt intenzitásra. Ezt a hatást Scuderi és szerzőtársai tanulmányozták különböző kísérleti paraméterek mellett [41]. Ahogy azt az irodalmi összefoglalóban leírtam – ugyanazzal a lézerrel, amelyet én használtam a kísérleteimhez – Ti céltárgyon dupla impulzusos kísérleteket végeztek. Az alkalmazott hullámhossz mindkét impulzus esetén 620 nm volt. Az ablált anyagot egy spektrométerrel vizsgálták, így közvetlen módon kaptak információt az ablációs felhőt alkotó részecskékről. Az atomoktól és ionoktól származó sugárzás időben és térben integrált intenzitását tanulmányozták a céltárgy felületétől 1 mm távolságban az impulzusok közötti időkézés függvényében. Azt tapasztalták, hogy az atomoktól, illetve ionoktól származó sugárzásnak maximuma van a 850-1000 ps időkézés tartományban, amivel egy időben a nanorészecskéktől származó jel erősen lecsökken. Következésképpen, a második impulzus a nanorészecskéket alkotórészeire törte és atomi, illetve ionos sugárzás keletkezett. Mivel a kísérleteimnél a mért negyedik, széles sávhoz tartozó időkézés az említett tartományba esik, a mért csúcs a nanorészecskék UV lézerimpulzussal előidézett széttöredezéséhez is kapcsolható.
- (3) Az egyszeres, 620 nm hullámhosszúságú lézerimpulzussal előállított ablációs felhőt szilícium lemezre vezettem. A lemez felületén megtapadt nanorészecskék jelenléte egyértelmű a SEM felvételek alapján (3.5 ábra). A nanorészecskék egy része úgy viselkedik a Si felületén, mint egy kis folyadékcsepp, amely azt jelzi, hogy a hőmérsékletük meghaladja a réz olvadáspontját (egyensúlyban, atmoszférikus nyomáson  $T_{olv} = 1357,77$  K). Nyilvánvaló, hogy az ablációs felhő elektronok, atomok és ionok által alkotott tartománya alatt egy magas hőmérsékletű, folyadék fázisban lévő anyagot találunk, amelynek hőmérséklete már nem haladja meg a párolgási hőmérsékletet (az anyag forráspontja – ami magasabb, mint a párolgási hőmérséklet – egyensúlyi atmoszférikus körülmények között 2835 K). Ennek eredményeképpen, ha a rendszer akár kismennyiségű többlet-energiára tesz szert a második lézerimpulzus által, akkor újabb atomok és ionok válhatnak ki (párolognak el) az anyagból. A tőlük származó sugárzás is hozzájárulhat a kettős impulzusokkal végzett kísérleteknél megfigyelhető IV. csúcshoz.

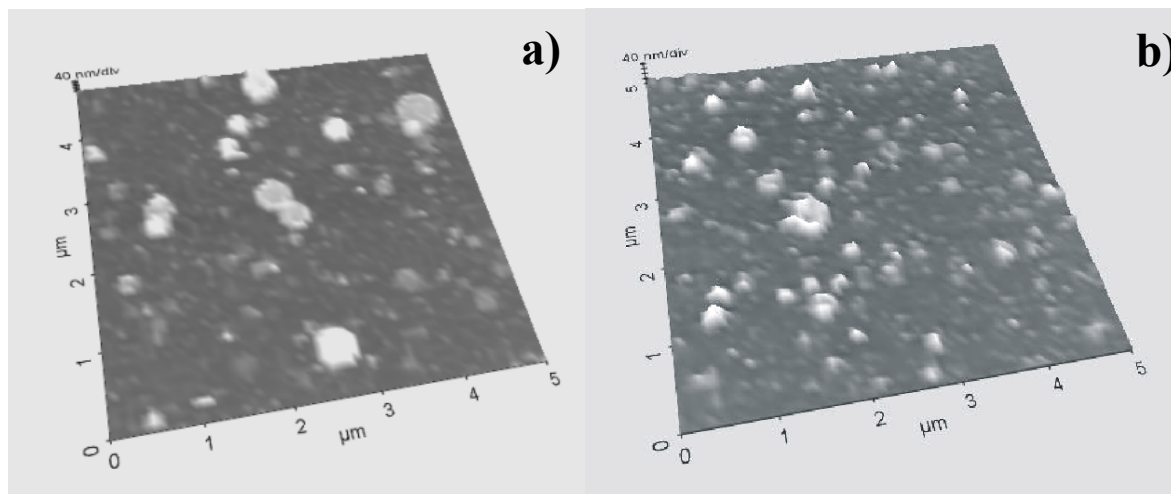
(4) Az atomok sugárzásához rendelt III. keskeny csúcs nem jelent meg a 3.4 grafikonon az  $I = 0,67 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  intenzitású abláló lézerimpulzus alkalmazása esetén (3.4/c ábra). Ugyanakkor a IV. széles sáv, nagyobb időkések esetén megfigyelhető az ábrán, ahogyan azt a nagyobb lézerintenzitásoknál is láttuk. Hasonló jelenséget tapasztaltak Amoruso és szerzőtársai szilícium céltárgy femtoszekundumos lézerimpulzussal történő ablálásakor [88]. Megfigyelték, hogy ha az alkalmazott lézerintenzitás a Si roncsolási küszöbértékéhez közeli értéket vett fel, akkor az ablációs felhő sugárzásában az atomi vonalaktól eredő sugárzás intenzitása elhanyagolhatóvá vált, míg a nanorészecskék sugárzása egyértelműen detektálható volt. Ezek a nanorészecskék túlnyomó többségben a lézerimpulzussal megvilágított Si felületből léptek ki alacsony lézerintenzitás esetén.

Az általam megfigyelt jelenségek jól leírhatók Perez és Lewis által publikált két-dimenziós molekuladinamikai szimuláción alapuló számolásainak eredményeivel [57]. A modell bemutatja a lézernyaláb energiasűrűségének a függvényében azokat a jelenségeket, amelyek előidézik az anyageltávozást a céltárgyból (a modellt az 1. fejezetben ismertettem). Ha a lézerintenzitás meghaladja az ablációs küszöböt, akkor a fs-os megvilágítás hatására az anyag metastabil állapotba kerül. Ezt követően homogén gócképződés (ún. fázisrobbanás) jön létre, amely folyadékcseppek kibocsátását idézi elő a céltárgy felületéből. Nagyobb intenzitások esetén a céltárgy anyaga szétbomlik klaszterekre, így ekkor a fragmentáció révén keletkeznek nanorészecskék. Az energiasűrűséget tovább növelve az abláció domináns mechanizmusa a párolgás lesz. A kísérleteimnél a Si felületén a nanorészecskék folyadék cseppeknek megfelelően viselkedtek az elektronmikroszkópos felvételek alapján, ugyanakkor Amoruso tapasztalataival megegyeztek a megfigyeléseim (a fenti 4 pont), így a modell alkalmazható a kísérleteimre.

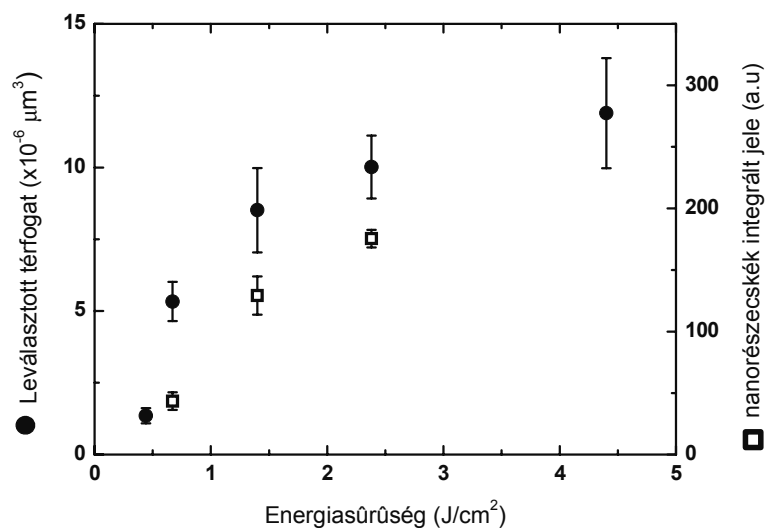
A 3.4 ábrán a csúcsok jól elkülöníthetők, amelyekhez tartozó időkések meghatározzák azt az időt, amikor a különféle részecskék populációja elkezd kölcsön hatni az UV impulzussal.  $I = 2,38 \times 10^{23} \text{ J/cm}^2$  lézerintenzitás esetén ezek az időkések  $\sim 65 \text{ ps}$  az ionokra,  $\sim 125 \text{ ps}$  az atomokra, és  $\sim 405 \text{ ps}$  a nanorészecskékre vonatkozóan. A 3.4 ábra alapján becsült időkéseket ( $t_k$ ) a 3.1 táblázatban foglaltam össze az eltérő abláló lézerintenzitások esetén, míg a 3.4 ábrán pontokból és vonalakkal álló függőleges sávok teszik láthatóvá ezeket az időkéseket. Az abláló lézernyaláb energiasűrűségének a csökkentésével a csúcsokat elválasztó időkések, és a csúcsok maximuma a nagyobb időkések felé tolódott el. A csúcsok maximuma megfelel annak az állapotnak, amikor a

hozzá tartozó részecske populációja a legnagyobb a vizsgált térfogatban. A  $t_k$  és a maximumok eltolódása az intenzitás függvényében annak a következménye, hogy az intenzitás csökkenésével az energia becsatolódás is kisebb lesz a rácsba, amely a céltárgy anyagának gyengébb fűtését eredményezi és kisebb energiájú részecskék lépnek ki a céltárgy felületéből. Ezzel az is együtt jár, hogy a részecskék sebessége is csökken.

A nanorészecskékhez tartozó csúcs (ld. IV csúcs a 3.4 ábrán) alatti terület növekszik a lézernyaláb energiasűrűségével (3.9 ábra). Egyrésztől nagyobb energiasűrűségeknél az ablációs felhő  $I_{310\text{ nm}}(\Delta t)$  intenzitásba belemért, állandó sugárzása is erősödik az ablációs felhő nagyobb hőmérséklete miatt. Másrésztől a nanorészecskék UV fotonokkal történő gerjesztése és fragmentációja is szerepet játszhat a megfigyelt jelenségben. A nanorészecskék gerjesztése az abszorpciós hatáskeresztmetszetüknek a függvénye. Smirnov vizsgálatai alapján [97] a nanorészecskék sokaságának abszorpciós hatáskeresztmetszete az egységnyi térfogatban jelen lévő atomok teljes számától függ, nem pedig az egyedi részecskék méretétől. Ennek következtében a részecskék abszorpciója arányos azok teljes térfogatával, tömegével. Amikor a nanorészecskék abszorpciója megnő, az általuk elnyelt energia is nő és a teljes kisugárzott teljesítmény is nagyobb lesz.



**3.8 ábra:** AFM felvételek a Si felületén leválasztott anyagról a)  $2,38\text{ J/cm}^2$  és b)  $0,67\text{ J/cm}^2$  lézer-intenzitások esetén.



**3.9 ábra:** A Si hordozó felületére leválasztott anyag becsült térfogata lézerimpulzusonként a Si  $1 \mu\text{m}^2$ -en területén (●), és a nanorészecskéktől származó teljes sugárzás (□) az abláló lézerimpulzus energiasűrűségének a függvényében.

Az ablációs felhőből a Si felületén felfogott részecskékről készült atomi erő mikroszkópos felvételek elemzésével megbecsültem a részecskék össztérfogatát a hordozó felületén a lézernyaláb energiasűrűségének a függvényében. A 3.8 ábrán két AFM felvételt mutatok be a minta felületének  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -es területéről különböző energiasűrűségekkel előállított mintákról. Az AFM felvételeket a minta közepén készítettem. Minden minta esetén  $\sim 800 \mu\text{m}^2$  felületet vizsgáltam, ahol a topográfiai adatokból meghatároztam a leválasztott anyag össztérfogatát egy lézerimpulzusra vonatkozóan. A számolás eredményét a 3.9 ábra mutatja, ahol feltüntettem a IV csúcs alatti integrált terület nagyságát is. Az ábrán megfigyelhető, hogy a leválasztott anyagmennyiség és a IV csúcs alatti terület nagysága növekszik a lézernyaláb energiasűrűségével. Mivel a nanorészecskéktől származó sugárzás és azok össztérfogata egyformán viselkedik a lézerintenzitás függvényében, közöttük összefüggés van, amely Smirnov elméletét látszik alátámasztani.

A kísérletek összefoglalásaként elmondható, hogy réz céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzussal (620 nm, 100 fs) létrehozott ablációs felhő tulajdonságainak időbeli változását időkéslített, frekvenciakétszerezett femtoszekundumos lézerimpulzusok segítségével eredményesen vizsgáltam. Az első 620 nm hullámhosszúságú impulzus anyageltávoztást idézett elő a céltárgy felületéből. A

második, 310 nm hullámhosszú impulzus reflektálódott a céltárgyon, illetve szóródott az anyagi felhő alkotóin. Az intenzitásváltozás tanulmányozásával információt kaphattam az anyagi felhő alkotóinak keletkezési idejéről, és a geometriai elrendezés jóvoltából a keletkezés helyéről is. Az abláció eredményeképpen keletkező nanorészecskéket - a korábbihoz képest indirekt módon- a hordozó felületén elektron-mikroszkóppal és atomi-erő mikroszkóppal vizsgáltam.

A réz céltárgy ablációjának további vizsgálatait a 4.1 fejezetben ismertetem, míg a nanorészecskék részletesebb tanulmányozására az 5.1 fejezetben térek ki.



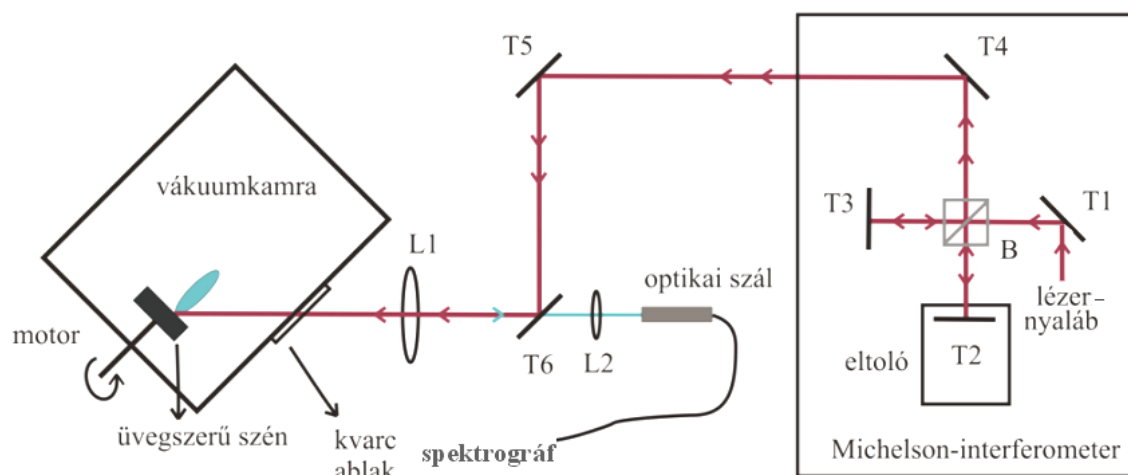
### **3.2 Üvegszerű szén céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával keltett ablációs felhő vizsgálata**

Amorf és gyémántszerű szén rétegek előállításához egy részletesen vizsgált módszer a nanoszekundumos impulzusidejű lézereket alkalmazó PLD [98-101]. Az utóbbi időben a tudományos érdeklődés elsősorban az ultrarövid lézerimpulzusokkal történő abláció és az ablációs felhőből előállított vékonyrétegek, illetve nanorészecskék felé fordult. A leválasztott réteg tulajdonságai döntő részben az ablációs felhő jellemzőitől függenek, mint például a felhőt alkotó részecskék ionizációs foka, illetve a részecskék sebessége és eloszlása (1. fejezet). A leválasztott rétegek tulajdonságainak optimalizálása tehát elképzelhetetlen az ablációs felhő tanulmányozása nélkül.

Ebben a fejezetben Ti-zafír lézer által üvegszerű szén céltárgyból generált ablációs felhő jellemzőit mutatom be. A felhő vizsgálatához lézer-indukált plazma emisszióját elemző spektroszkópai eljárást alkalmaztam.

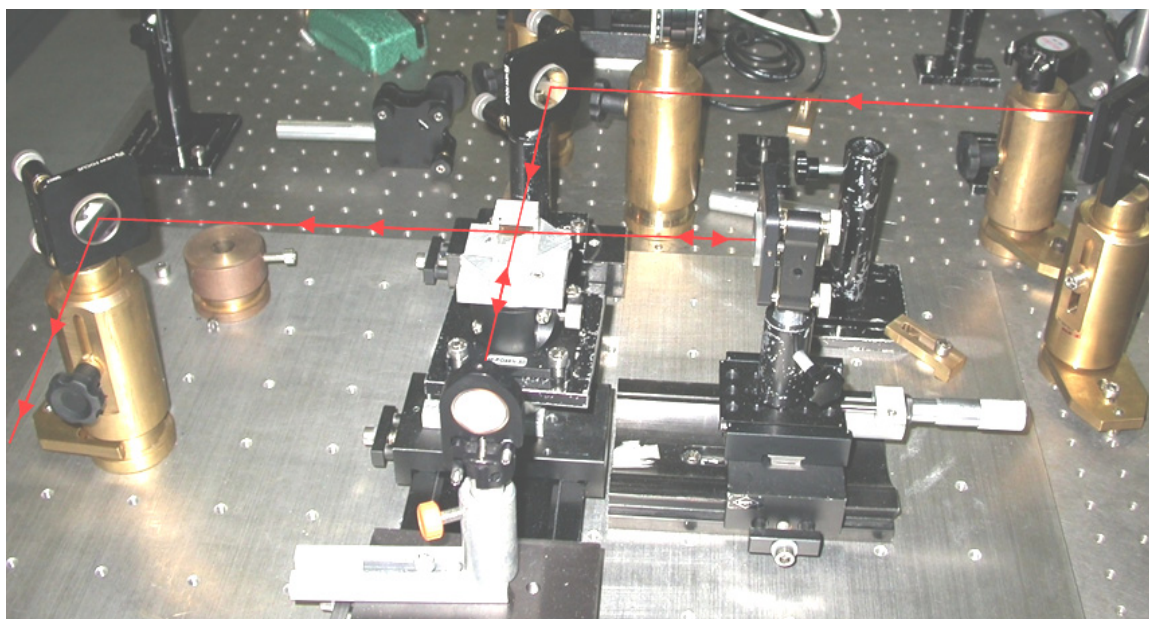
#### **3.2.1 Kísérleti elrendezés**

Az 3.10 ábra mutatja a kísérleti elrendezés vázlatát. A kísérletekhez Ti-zafír lézer lézerimpulzusait alkalmaztam. A nyaláb központi hullámhossza 800 nm volt. A lézerrendszert korábban, a 2. fejezetben ismertettem részletesen. Az üvegszerű szén céltárgyat egy eredetileg impulzus lézeres leválasztásra kialakított vákuumkamrában helyeztem el. A vákuumkamrában a nyomás  $10^{-4}$  Pa volt. A lézernyaláb fényét 25 cm fókusz távolságú kvarc lencsével  $45^\circ$ -os beesési szög alatt fókuszáltam a céltárgy felületére. Minden impulzus a céltárgy új, még kezeletlen területét világította meg. A lencse és a céltárgy közötti távolság változtatásával módosítottam a megvilágított terület méretét. Az alkalmazott intenzitástartomány  $2 - 6,7 \cdot 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> volt.



**3.10 ábra:** Kísérleti elrendezés, ahol T1-T6 tükröket, L1 és L2 lencsét, míg B a nyáláosztót jelöli.

A kettős impulzusokat Michelson-interferométerben alakítottam ki (3.11 ábra). Az impulzusok közötti időközést az eltolóhoz rögzített tükör (3.10 ábrán a T2 tükör) elmozdításával valósítottam meg.



**3.11 ábra:** A Michelson-interferométer

A spektrumokat egy LIBS (laser induced breakdown spectrometer, lézer-indukált plazma emissziós szinképelemző) berendezéssel vettem fel. Az eszköz fő része egy számítógép vezérelt TRIAX-320 Jobin Yvon spektrográf, amelyhez egy kvarc optikai szál csatlakozott.

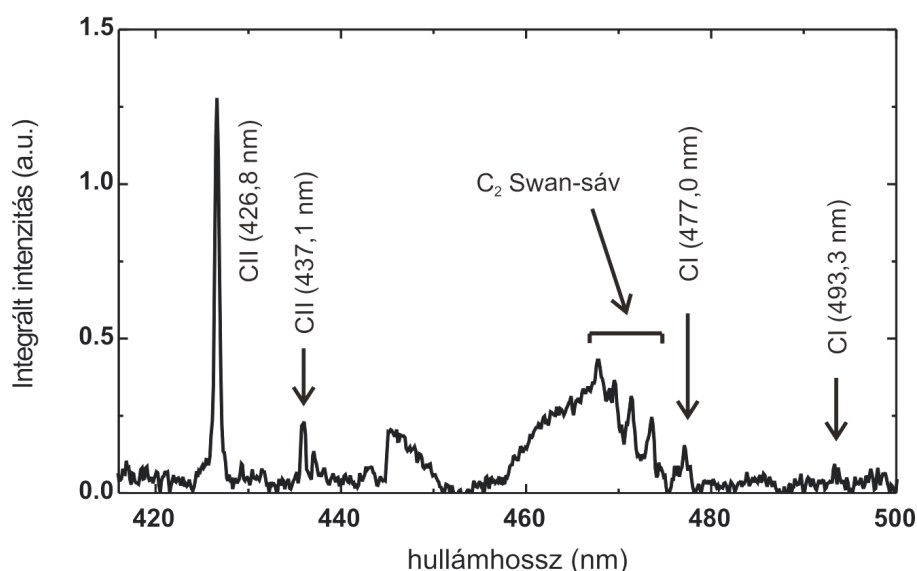
A spektrográfban található rácsok beosztása 600, 1800 és 2400 vonal/mm volt, amelynek megfelelő spektrális feloldás 0.04 nm, 0.015 nm és 0.01 nm. A spektrumokat egy ICCD (erősített CCD) kamera segítségével rögzítettem (típusa: DH520-18F, Andor Technology). A lézerimpulzus által keltett ablációs felhő sugárzását leképeztem az optikai szál bemenő felületére (1 mm átmérőjű) az L1 és az 5 cm fókusztávolságú L2 kvarc lencséből álló lencserendszerrel. Az optikai szál vezette a sugárzást a spektrográf bemenő részéig. Az 1800 beosztás/mm beosztású rács lehetőséget adott a spektrumok felvételére a 360-680 nm közötti hullámhossz tartományban, 80 nm –es lépésközökkel. A detektort egy digitális időkésést biztosító generátorral kapuztam (DG535, Stanford Research Systems). Az itt bemutatott kísérleteknél a lézert és a kamerát szinkronizáltam, és a lézerimpulzus felületre való megérkezésétől számított 1  $\mu$ s időtartamban az ablációs felhőtől származó sugárzás integrált jelét rögzítettem. A lézer ismétlési frekvenciája ekkor 10Hz volt. Annak érdekében, hogy a jel-zaj arányt javítsam 50, egyszeres lézerimpulzusokkal keltett ablációs felhő sugárzásához tartozó spektrum integrálásából állítottam elő a vizsgált spektrumokat. A berendezés geometriai méreteiből adódóan nem volt lehetőség a spektrumok hitelesítésére higany gőz lámpával, így a spektrumokat az ablációs felhő ismert, intenzív csúcsaira hitelesítettem. A spektrumokon az emissziós csúcsok egy, a változó hőmérsékletű plazma feketetest sugárzásából adódó háttérre szuperponálódtak. Az egyes spektrumokat a háttér levonásával korrigáltam. A rendszer spektrális érzékenységét (melyet a 3.10 ábrán T6-tal jelölt interferenciaszűrő erősen módosított) nem állt módomban hitelesíteni egy, a minta helyére helyezhető ismert spektrális eloszlású fényforrás hiányában. Ezért a kiértékelés során egymáshoz közeli hullámhosszúságú emissziós csúcsok változását hasonlítottam össze. Azzal a feltételezéssel éltem, hogy a vizsgált hullámhosszakhoz tartozó spektrális érzékenységek lényegesen nem különböznek. Az ultrarövid lézerimpulzussal keltett ablációs felhő sugárzását három kísérleti paraméter függvényében tanulmányoztam:

- 1) Az első kísérleti paraméter a lézernyaláb által megvilágított felület nagysága volt, azaz a céltárgy felületén a nyaláb energiasűrűségét módosítottam a fókuszáló lencse elmozdításával, mialatt a lézernyaláb energiája állandó maradt.
- 2) A második kísérletsorozatnál szintén a nyaláb energiasűrűségét változtattam, de ekkor a nyaláb leképezése a céltárgy felületére változatlan volt, csupán a lézernyaláb energiáját módosítottam szürke szűrők segítségével.
- 3) Végül vizsgáltam a kettős lézerimpulzusok közötti időkésés hatását az ablációs felhő sugárzására.

A három kísérletsorozathoz tartozó kezdeti eredményeket taglalom ebben a fejezetben.

### 3.2.2 Kísérleti eredmények

Az üvegszerű szén céltárgyból keltett ablációs felhő sugárzását mutatja a 3.12 ábra a 415 nm -500 nm tartományban. A lézernyaláb energiasűrűsége  $\Phi = 0,72 \text{ J/cm}^2$  volt (a hozzá tartozó intenzitás:  $I = 4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ). Az ábrán feltüntettem az ablációs felhőhöz tartozó atomi spektrumvonalakat, mint a CI 477,0 nm és CI 493,3 nm vonalakat, illetve a szén ionok emisszióját jelző CII 426,8 nm és CII 437,1 nm vonalakat. A diszkrét vonalak mellett az úgynevezett Swan – sáv is megtalálható a spektrumon, amely az ablációs felhőben jelen lévő molekulák rekombinációjához köthető [102].

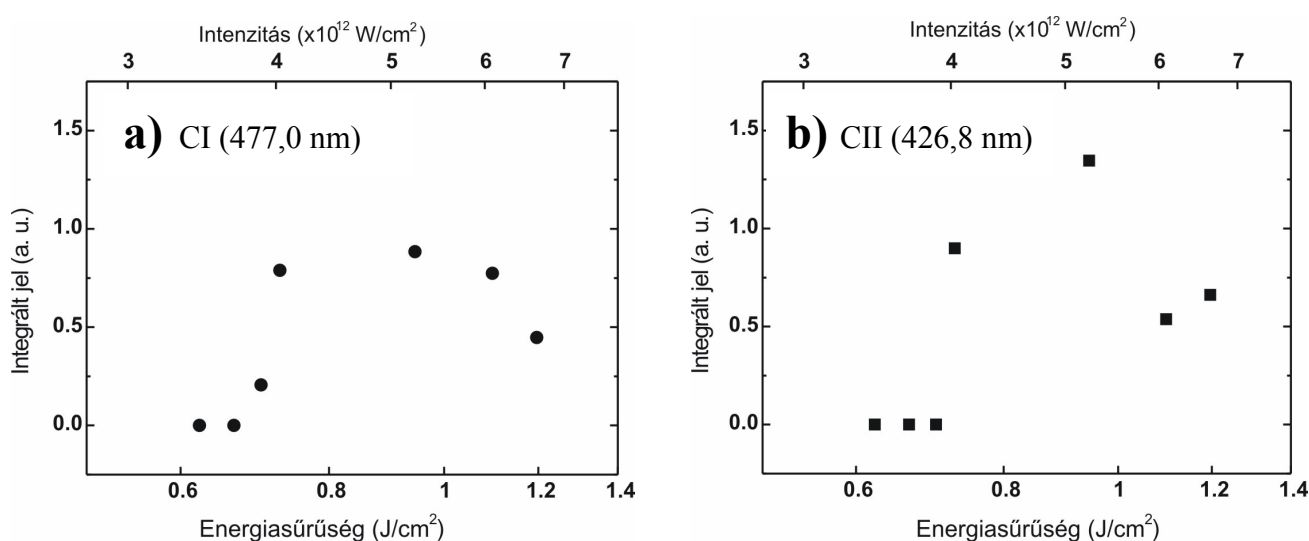


**3.12 ábra:** Az ablációs felhő emissziós színeke  $\Phi = 0,72 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségű lézer-impulzus esetén, a lencse fókuszon kívüli pozíciójánál (a fókuszról 4 mm-re).

A 3.12 ábrán látható spektrum szerkezete általánosan jellemző valamennyi spektrumra, és a Swan – sáv is valamennyi rögzített spektrumon megtalálható. Az ablációs felhőben jelen lévő atomos és ionos részecskepopuláció jellemzéséhez két spektrumvonal, a CI (477,0 nm) és a CII (426,8 nm) vonal intenzitását vizsgáltam a különböző kísérleti paraméterek függvényében.

A lézernyaláb által megvilágított terület nagysága az abláció folyamatára és ennek következtében a keletkező ablációs felhő tulajdonságaira is hatással van: megváltoztatja az

impulzus energiasűrűségét a felületen, a felhő térbeli eloszlását, és így terjedését is. Az ablációs felhőt elsőként a megvilágított felület nagyságának függvényében tanulmányoztam. A 3.13 ábra a CI és a CII vonalak intenzitásfüggését mutatja. A céltárgyon megvilágított felület nagyságának csökkentésével, azaz az intenzitás növekedésével az atomos vonal intenzitása kezdetben növekszik, és maximummal rendelkezik a  $4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  -  $6,1 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitástartományban. A CII ionos vonal intenzitása is ugrásszerűen megnő  $4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  lézerintenzitás felett. Az ionoktól származó sugárzás maximuma az atomos vonalhoz hasonlóan, a lézernyaláb fókuszon kívüli leképezéséhez köthető, nem pedig a maximális lézerintenzitáshoz. A CI és CII vonalak maximuma  $5,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitásnál található.

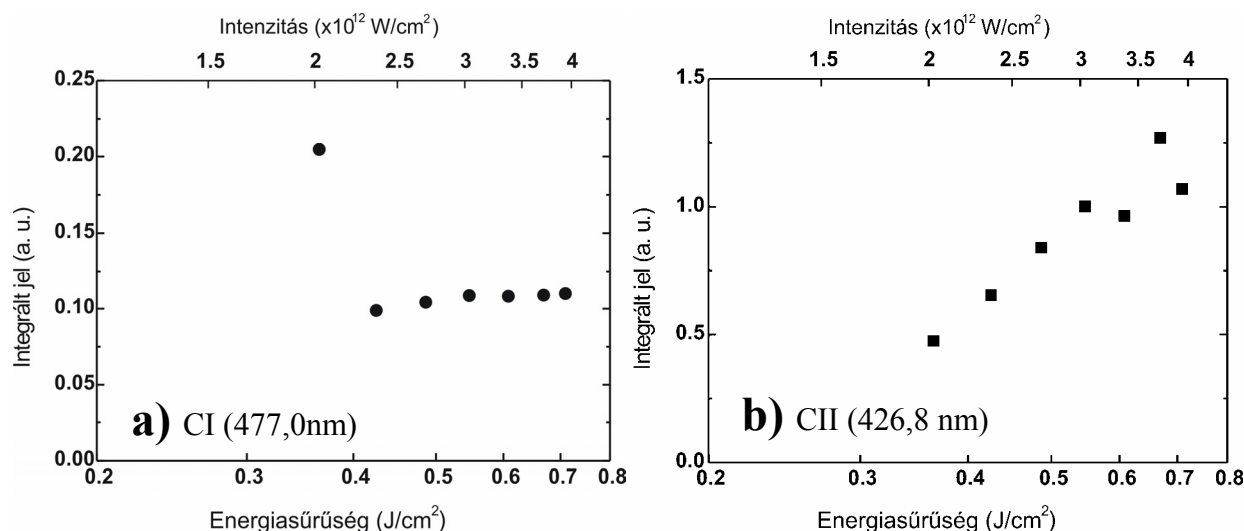


**3.13 ábra:** Az a) CI (477,0 nm) atomos spektrumvonal és a b) CII (426,8 nm) ionos spektrumvonal intenzitása az abláló ultrarövid lézerimpulzus energiasűrűségének (és intenzitásának) a függvényében.

Mivel a kísérletek elsődleges célja az volt, hogy a leválasztott réteg tulajdonságait optimalizáljam, a további kísérleti paraméter tanulmányozásához kiválasztottam azt a lencseállást, amely esetén:

- az atomoktól és ionoktól származó sugárzás intenzitása megfelelően nagy volt,
- ugyanakkor az ablációs felhő erős fókuszálásból adódó széttartása nem valósult meg.

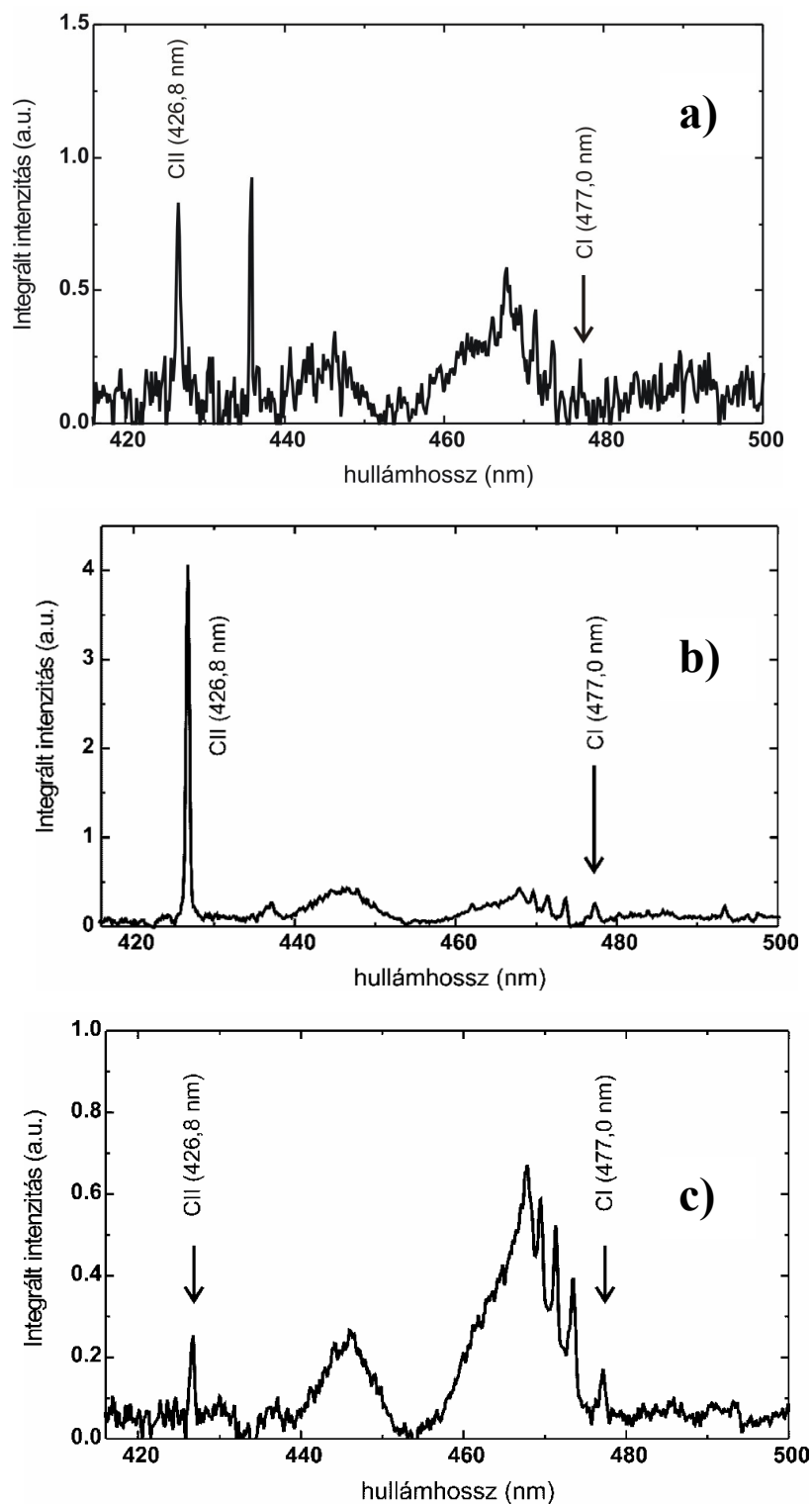
Ennél a lencseállásnál a céltárgy felülete a fókuszpozíciótól 4 mm-re helyezkedett el és a lézerintenzitás  $I = 4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  volt.



**3.14 ábra:** Az a) CI (477,0 nm) atomos spektrumvonal és a b) CII (426,8 nm) ionos spektrumvonal intenzitása az abláló ultrarövid lézerimpulzus energiasűrűségének (és intenzitásának) a függvényében.

A 3.14 ábra az atomos és ionos vonalak intenzitását mutatja a lézerimpulzus energiasűrűségének a függvényében. Ebben az esetben a lencsepozíció állandó volt (4 mm-re a fókuszról) és a nyaláb energiáját szürke szűrők segítségével változtattam. A 3.14 ábrán megfigyelhető, hogy  $I=2,02 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitásnál nagyobb értékeknél a CI vonal intenzitása állandó, ugyanakkor a CII ionos vonal intenzitása növekszik az energiasűrűség növekedésével. Ez az eredmény összecseng H. C. Ong [103] és Yamagata [104] eredményeivel, habár ők nanoszekundumos lézerimpulzusokat használtak az ablációnál.

Az utolsó kísérletsorozatnál kettős lézerimpulzusokat alkalmaztam. A kettős impulzusok által létrehozott ablációs felhő emisszióját összehasonlítom az impulzusok közötti időközleltetés függvényében. Ezenkívül összevetem a felhő emisszióját az egyszeres, ugyanolyan intenzitású (az intenzitás  $I=2,02 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) lézerimpulzus, illetve dupla energiájú (az intenzitás  $I = 4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ), és ugyanolyan lencsepozícióhoz (a fókuszról 4 mm-re) tartozó lézerimpulzusok alkalmazásával létrehozott ablációs felhő sugárzásával. Az egyszeres impulzusokat úgy valósítottam meg, hogy a Michelson-interferométert kikerülve vezettem a lézernyalábot a céltárgy felületére. A 3.15 ábra egyszeres impulzusok (a), és kétszeres impulzusok alkalmazása esetén mutatja be a spektrumokat, úgy, hogy az időközleltetés a két impulzus között b)  $\Delta t=4 \text{ ps}$  és c)  $\Delta t=116,8 \text{ ps}$  volt.

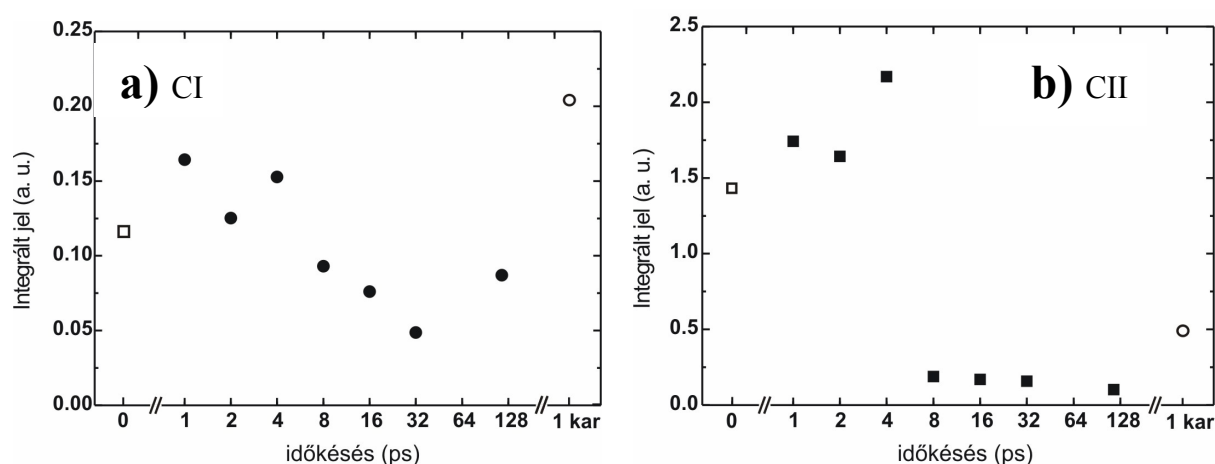


**3.15 ábra:** Az ablációs felhő emissziós színeke  $\Phi = 0,36 \text{ J/cm}^2$  ( $I = 2,02 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) energiasűrűségű a) egyszeres impulzusok, és b), c) kettős lézerimpulzusok esetén. A késleltetés az impulzusok között b)  $\Delta t = 4 \text{ ps}$  és c)  $\Delta t = 116,8 \text{ ps}$ .

A dupla energiájú (az intenzitás  $I = 4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) lézerimpulzusok alkalmazásával generált ablációs felhő színeképet a 3.12 ábrán mutattam be.

A 3.15/a ábrán az egyszeres lézerimpulzushoz tartozó spektrum meglehetősen zajos, amely az ablációs felhő gyenge emissziójával magyarázható. A 3.15/b ábrán látható spektrum jellemzi az ablációs felhő sugárzását  $\Delta t=1$  ps, 2ps és 4 ps időközések esetén. A spektrumon az a) spektrumhoz képest egy jelentősen intenzívebb CII (426,8 nm) ionos vonal figyelhető meg, ugyanakkor a CI (477 nm) atomos vonal intenzitásában bekövetkezett változás arányaiban kisebb. A 3.12 és 3.15/b ábra összevetéséből tisztán látható, hogy kettős impulzusok alkalmazása esetén a vizsgált CII ionos vonal intenzitása számottevően nagyobb, mint dupla intenzitású, egyszeres impulzusok esetén, ugyanakkor az atomos vonal intenzitása lecsökkent. 4 ps-nál nagyobb időközleltetések esetén a 3.15/c ábrához hasonló színeképeket rögzítettem. 8 ps időközéstől mind a CI, mind pedig a CII spektrumvonal intenzitása kisebb, mint az egyszeres impulzusok esetén.

A spektrumvonalak intenzitásának változását az időközleltetés függvényében a 3.16 ábra mutatja. Az ábrán feltüntettem az egyszeres ( $\circ$ ),  $I = 2,02 \cdot 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> intenzitású és a dupla energiájú ( $\square$  jel a 0 ps időközésnél), szintén egyszeres  $I = 4,04 \cdot 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> intenzitású lézerimpulzusok által generált ablációs felhő sugárzásában mért CI (426,8 nm) és CII (477 nm) vonalak intenzitását.

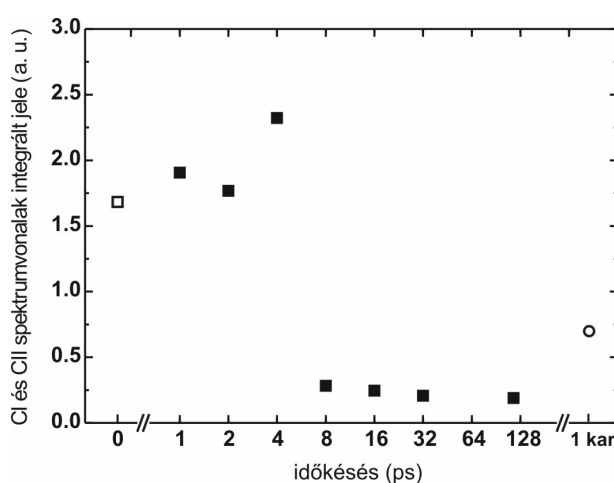


**3.16 ábra:** Az a) CI (477,0 nm) atomos spektrumvonal és a b) CII (426,8 nm) ionos spektrumvonal intenzitása az ultrarövid lézerimpulzusok közötti időközés függvényében. A mintára eső impulzusok energiasűrűsége:  $\Phi=0,36$  J/cm<sup>2</sup> ( $I = 2,02 \cdot 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> intenzitás).

A spektrumvonalak időközéstől való függése azt sugallja, hogy kis időközések esetén a második impulzus részben becsatolódik a céltárgy anyagába, hiszen a két vizsgált spektrumvonal teljes intenzitása nagyobb a dupla intenzitású, egyszeres impulzussal keltett ablációs felhő intenzitásánál (3.17 ábra). Ez azt jelenti, hogy több részecske volt jelen a



vizsgált térfogatban. Ugyanakkor a második lézerimpulzus gerjeszti is az ablációs felhőt, hiszen intenzívebb ionos sugárzást tapasztalható, mint  $I=4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitásnál. Az időkésés növekedésével a táguló ablációs felhő leárnyékolja a felületet és a CI részecskeszám monoton csökken (3.16/a ábra), míg az ionos vonal esetén drasztikusabb változás következik be. A CII jel intenzitása ugrásszerűen lecsökken 8 ps időkésés esetén. Meglepő, hogy nagy időkéseltetés esetén mind az ionos, mind pedig az atomos spektrumvonal intenzitása kisebb, mint az egyszeres,  $I=2,02 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitású lézernyaláb ablációjakor. A jelenség magyarázatához még további vizsgálatok szükségesek.



**3.17 ábra:** CI (477,0 nm) és CII (426,8 nm) spektrum-vonalak intenzitásának összege kettős lézerimpulzusok közötti időkésés függvényében. A grafikonon 0 ps-nál,  $I=4,04 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitású, egyszeres impulzusokkal történő abláció esetén mért spektrumvonalak intenzitásának összege szerepel.

Összefoglalásképpen elmondható, hogy ha ugyanazt a lézerintenzitást eltérőképpen csatoljuk be a céltárgy anyagába, akkor a keletkező ablációs felhő tulajdonságai lényegesen eltérhetnek egymástól.

- A lézernyaláb céltárgy felületére történő leképezésének a módosításával megállapítható egy olyan - fókuszról eltérő - leképezési állapot, amely esetén az ablációs felhőben jelenlévő atomos, és ionos részecskék populációja maximális.

- A lézernyaláb energiájának a változtatásával az ionok által kibocsátott sugárzás intenzitása közel lineárisan változik az energiasűrűség logaritmusával.

- A kettős lézerimpulzusok esetén az impulzusok közötti időzésés változtatásával a gerjesztett állapotban lévő ionos és atomos részecskék populációja módosítható.

A spektrumvonalak, és az ablációs felhő Si hordozóra történő lecsapásával létrehozott réteg tulajdonságai közötti kapcsolat ismertetésére az 5.2 fejezetben térek ki részletesebben.

## **4. fejezet: Ultrarövid lézerimpulzussal kezelt felületek**

Az előző fejezetben részletesen tárgyaltam réz és üvegszerű szén céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzussal létrehozott ablációs felhő tulajdonságait. A lézeres megvilágításnak azonban az anyageltávolításon kívül más következményei is vannak: az ablációval a céltárgy is változást szenved el, optikai és felületi szerkezeti, morfológiai tulajdonságai módosulnak. A felület változásai ugyanakkor visszahatnak az abláció folyamatára, így érthető, hogy annak érdekében, hogy minél átfogóbb képet kapjunk az ultrarövid impulzus és az anyag kölcsönhatásáról mindkét folyamatot meg kell vizsgálni. Ennek megfelelően tanulmányoztam femtoszekundumos lézerimpulzusokkal megvilágított fém illetve félfém céltárgyak morfológiai jellemzőit, amelynek eredményeit ebben a fejezetben ismertetem. Az alfejezetek szerkezete itt is a korábbi struktúrát követi, így elsőként a kísérleti elrendezést mutatom be, majd pedig az eredményeket tárgyalom, amit azok diszkussziója követ.

A 4.1 fejezetben réz céltárgy lézeres felületi kezelésének eredményeit mutatom be. Elsőként az abláció során, illetve azt követően kialakuló felületi struktúrák energiasűrűségtől való függését ismertetem. Ezt követi az ablációs küszöb meghatározásának vizsgálata a lézerimpulzus ferde beesése mellett. Bevezetem a térfogati ablációs sebességet, amely a lézerimpulzusonként eltávozott anyag térfogatát használja fel a lézerimpulzus hatékonyságának jellemzésére az anyageltávolítás szemszögéből.

A 4.2 fejezetben 6000 lézerimpulzussal megvilágított üvegszerű szén céltárgy felszínét tanulmányozom. A lézerimpulzus ebben az esetben is ferde beeséssel érkezett a céltárgy felületére. A kráterek geometriai alakjának segítségével megbecsülöm az eltávozott anyag térfogatát, és az ablációs sebességet.

Kis energiasűrűségű lézerimpulzusok (a lézerimpulzus optikai behatolási mélysége által meghatározott ablációs tartományt jellemző energiasűrűségek [1. fejezet]) esetén a mért térfogati ablációs sebesség értékeit összehasonlítom egy modell-számítás eredményeivel.

### **4.1 Femtoszekundumos lézerrel kezelt réz céltárgy felületi jellemzői**

Egyszeres és többszörös lézerimpulzusokkal megvilágított réz céltárgy felületi tulajdonságait tanulmányozom ebben a fejezetben. A céltárgy felületi jellemzőit a megvilágító lézernyaláb energiasűrűségének a függvényében vizsgáltam. A réz ablációs

küszöbértékének megállapításához profilométeres mérések segítségével meghatároztam az eltérő számú lézerimpulzussal ablált kráterek mélységét, illetve térfogatát. A mért térfogatot az abláció sebességének és hatékonyságának jellemzésére használtam fel.

#### **4.1.1 Kísérleti elrendezés**

A céltárgy 50 mm átmérőjű, 5 mm vastag réz korong volt. A kísérlet előtt a fémtömböt mechanikusan csiszoltam, amelyhez 1  $\mu\text{m}$ -es szemcseméretű kvarc kolloid-szuszpenziót alkalmaztam (OP-S STRUERS). A kísérleti elrendezés és az alkalmazott festéklézer megegyezett a 3.1 fejezetben ismertetett rendszerrel. A bemutatásra kerülő kísérletekben a réz céltárgy felületére 620 nm hullámhosszú egyes impulzusokból álló sorozatok érkeztek. Minden lézerimpulzus sorozat (N számú impulzus) a céltárgy új, még kezeletlen felületét világította meg.

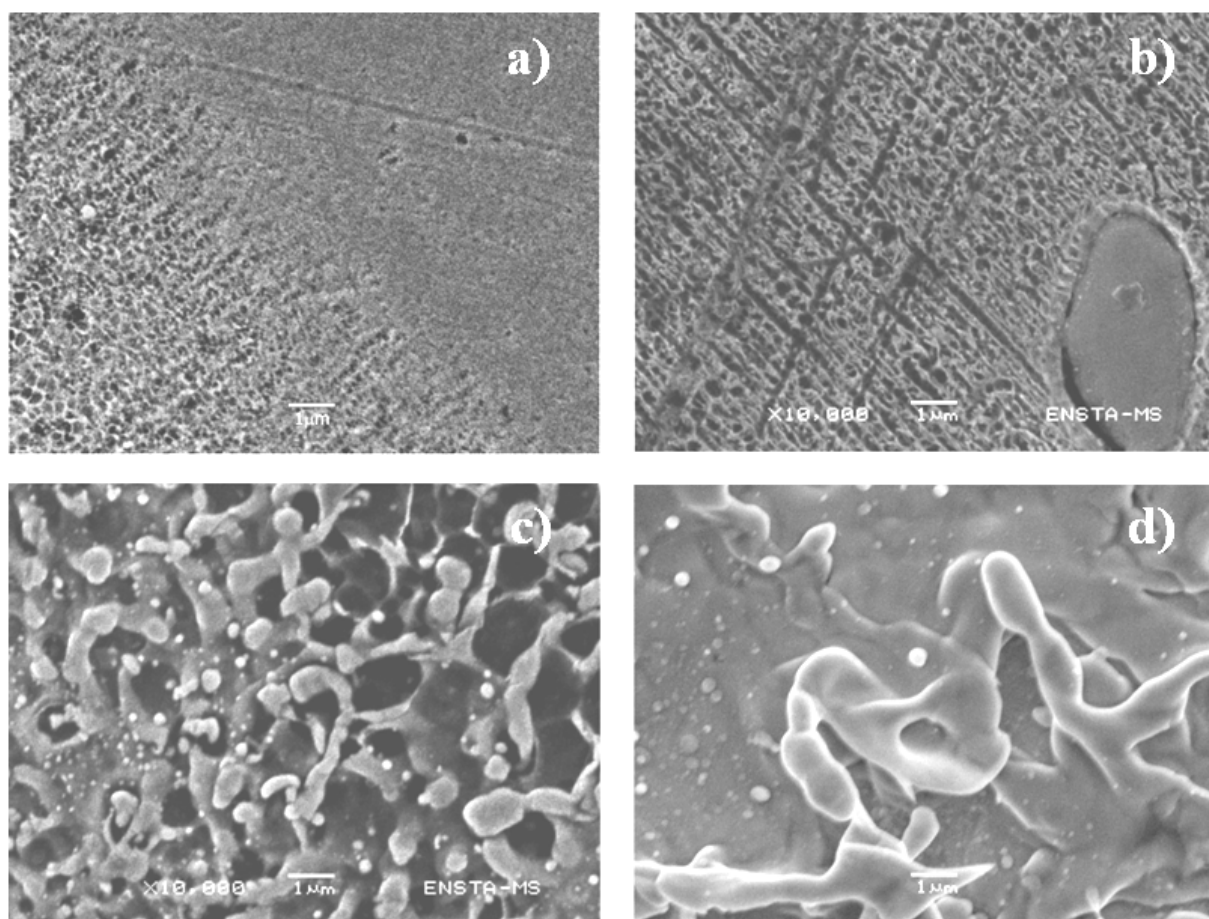
Két kísérletsorozatot ismertetek a fejezetben. Elsőként a réz céltárgy felületét egyszeres lézerimpulzusok világították meg. A felület szerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM Jeol 5910-LV<sup>®</sup>) tanulmányoztam. A lézerimpulzus energiasűrűségét  $\Phi = 0,526 - 3,77 \text{ J/cm}^2$  tartományon változtattam.

A második kísérletsorozatnál a fém céltárgy felületét 100, 1000, 2000 és 3000 lézerimpulzussal világítottam meg. Az ablált kráterek térfogatát és mélységét „DEKTAK 8” típusú tús profilométerrel (2. fejezet) határoztam meg úgy, hogy a céltárgy felületén, a lézernyaláb által megvilágított folt hosszabb tengelye mentén (y) haladva egyenlő lépésközönként meghatároztam a kráter keresztmetszeti profilját. A lépésköz nagyságát 15,875  $\mu\text{m}$ -nek választottam annak érdekében, hogy elfogadható mérési időn belül megfelelően pontos mérési adatokhoz jussak. A profilométer laterális feloldása 10 nm, míg a mélységi pontosság 1 nm volt. A kráter rövidebb tengelye (x) mentén a lépésközt 250 nm-nek választottam. Minden ablált kráter esetében a profilométer programja kb. 100 kétdimenziós profil felhasználásával számolta a bemutatásra kerülő mélység és térfogat adatokat. Az abláló lézernyaláb energiasűrűsége  $\Phi = 0,48-5,14 \text{ J/cm}^2$  tartományba esett.

#### **4.1.2 Réz céltárgy felületének vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal**

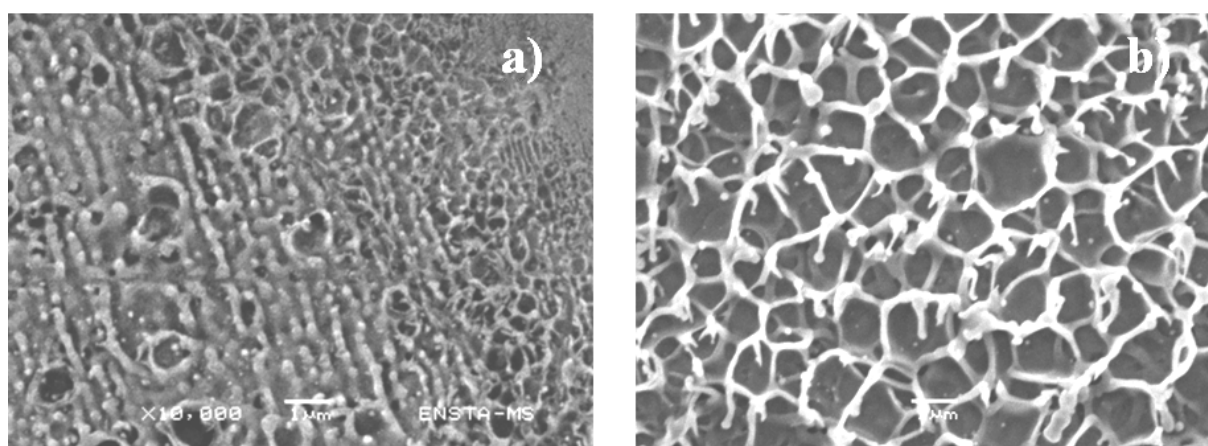
A 4.1 ábrán eltérő energiasűrűségű, egyszeres lézerimpulzussal megvilágított réz korong felületéről készült elektronmikroszkópos felvételek láthatók. A felvételek az ablált terület közepéről készültek, ahol az impulzus intenzitása a legnagyobb volt. A lézernyaláb

energiasűrűsége (a)  $\Phi = 0,53 \text{ J/cm}^2$ , (b)  $1,42 \text{ J/cm}^2$ , (c)  $2,9 \text{ J/cm}^2$  és (d)  $3,77 \text{ J/cm}^2$  volt a felületen.  $\Phi = 2,9 \text{ J/cm}^2$  –nál kisebb energiasűrűségű lézerimpulzusok alkalmazása esetén az ablációs felszín középső részén megfigyelt struktúra a teljes megvilágított tartományra jellemző. A felületen pár száz nanométeres (100-500 nm) kiemelkedések találhatók, amelyeknek elhelyezkedését jelentősen befolyásolja a céltárgy eredeti szerkezete. A kiemelkedések párhuzamos, periodikus sávokba rendeződnek, és követik a karcolások irányát (4.1/b). A lézernyaláb energiasűrűségének növelésével a céltárgy felülete egyre jobban károsul, és a felületen mikrométeres lekerekített formák alakulnak ki (4.1/c, d). A kiemelkedések között kráterek helyezkednek el, amelyeknek a felületére számos 20-100 nm átmérőjű részecske rakódott le.



**4.1 ábra:** SEM felvételek egyszeres lézerimpulzusokkal megvilágított Cu céltárgy felületéről a)  $\Phi = 0,53 \text{ J/cm}^2$ , b)  $\Phi = 1,42 \text{ J/cm}^2$ , c)  $\Phi = 2,9 \text{ J/cm}^2$  és d)  $\Phi = 3,77 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség alkalmazása esetén. A felvételek 10 000x nagyítás mellett készültek (a skála  $1 \mu\text{m}$  hosszúságú).

A 4.1/c és d ábrákon megfigyelhető formák fém folyadékszerű kifröccsenésére utalnak. A felület központi részén a fém megolvadt, majd az aktuális állapotát megtartva gyorsan megszilárdult, azaz állapota „befagyott”.  $\Phi = 2,9 \text{ J/cm}^2$ -nél nagyobb energiasűrűségű lézerimpulzusok alkalmazása esetén a felület homogenitása megszűnik, és a központi területeket, illetve a lézerfolt perem területeit eltérő szerkezeti felépítés jellemzi. Míg  $\Phi = 2,9 \text{ J/cm}^2$  értéknél a peremterületeket az alacsonyabb energiasűrűségű impulzusoknál tapasztalt párhuzamos vonulatok jellemzik (4.2/a ábra), addig  $\Phi = 3,77 \text{ J/cm}^2$  esetén már a lézerfolt szélén is erőteljes olvadás következik be és a kifröccsent anyag tarajszerű formákat hoz létre (4.2/b ábra).



**4.2 ábra:** Lézerimpulzus által előidézett felületi struktúra a megvilágított Cu felület szélső tartományában a)  $\Phi = 2,9 \text{ J/cm}^2$  és b)  $\Phi = 3,77 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség alkalmazásakor.

A bemutatott felületi sajátosságok, szerkezetek magyarázatához elengedhetetlen a céltárgy ablációs mechanizmusának az ismerete. A következő fejezetben a különböző ablációs mechanizmusok energiasűrűségtől való függését fogom tárgyalni.

#### 4.1.3 Réz céltárgy ablációs küszöbértéke

Vizsgáltam a réz felületi morfológiáját többszörös impulzusok ( $N = 100, 1000, 2000$  és  $3000$ ) alkalmazása esetén. Az ablációs kráterek elemzésével határoztam meg az ablációs küszöb-energiasűrűséget.

Ahogy azt az irodalmi bevezetőben láttuk [1. fejezet] a küszöbérték meghatározására két módszert alkalmaznak leggyakrabban. A Liu [55] által felvázolt eljárás az ablált folt átmérőjének energiasűrűség függését használja fel az ablációs küszöb megállapítására (1.9

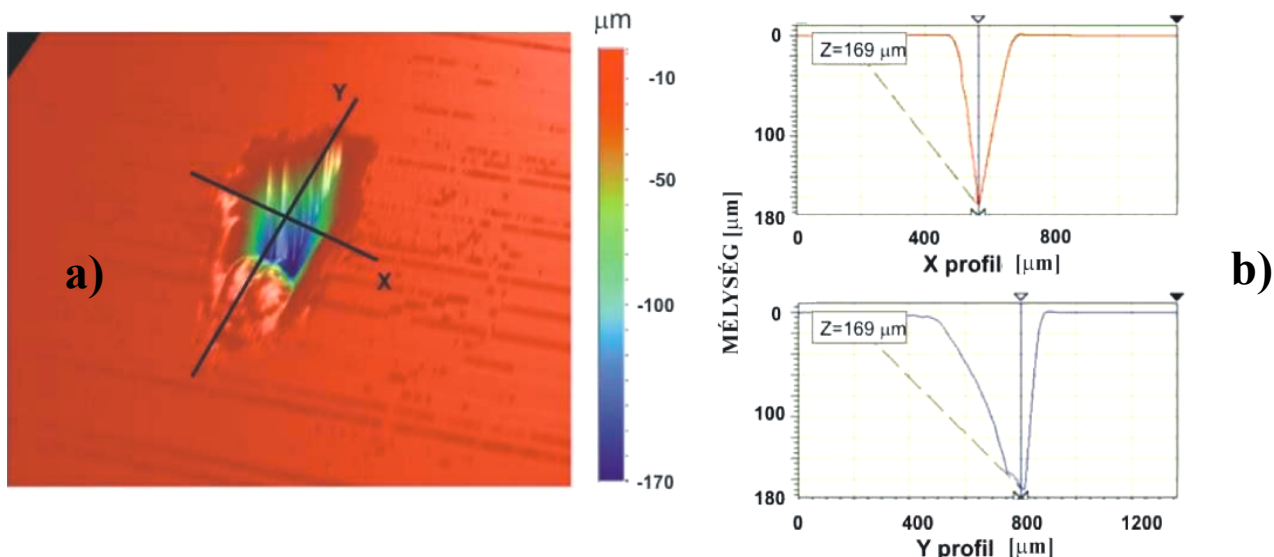
egyenlet). A második módszer a két-dimenziós hőmérséklet modellből levezetett összefüggésre épül, amely alapján az ablációs sebesség (eltávozott anyag vastagsága impulzusonként) a lézerimpulzus energiasűrűségének a függvénye és kifejezhető az

$$(4.1) \quad L \approx \lambda * \ln \left( \frac{\phi_0}{\phi_{th}} \right), \text{ egyenlettel [50, 104].}$$

Az egyenletben  $\phi_{th}$  az ablációs küszöb-energisűrűség értéket jelenti, míg  $\lambda$  egy állandó, amelyet az optikai ( $1/\alpha$ ) és a hőterjedésből ( $l$ ) adódó behatolási mélység közötti kapcsolat határoz meg. (A két-dimenziós hőmérséklet modelltől és az ablációs küszöb-energisűrűség meghatározásának ezen módjáról már szó esett a bevezetőben.)

A fenti két módszert tipikusan Gauss keresztmetszeti intenzitás eloszlású lézerimpulzusok esetén, azok felületre merőleges beesésénél alkalmazzák [50, 52, 53, 105]. Az ablált gödör alsó pontjának mélységét ekkor nem az átlagos energiasűrűség értékhez tartozó ablációs sebesség határozza meg, hanem a nyaláb középpontjában fellépő maximális energiasűrűséghez tartozó energiasűrűség. Ez is csak akkor igaz, ha a lézernyaláb átmérője az abszorpciós behatolási mélységnél és a hődiffúziós hossz által meghatározott  $l$  értéknél is nagyobb.

Az általam alkalmazott kísérleti elrendezésnél a lézerimpulzusok 45 fokos beesési szög alatt érték el a céltárgyat, amelynek következtében a lézerimpulzus intenzitás-eloszlása megváltozott a felületen. A lézerfolt közelítőleg ellipszis alakot vett fel a céltárgy felületén, ahogy azt a 4.3/a ábra is mutatja. A felvételen, réz céltárgyon  $N = 3000$  lézerimpulzussal kialakított kráter profilometriai mérésének eredményeiből előállított háromdimenziós felvétel látható. A kráter felületének nagy ( $y$  tengely) és kis tengelye ( $x$  tengely) mentén a kráter profilja meghatározható volt. A keresztmetszetek megfelelnek egy ferde kúp keresztmetszeti képeinek (4.3/b), míg a kráter mélysége,  $d$  a kúp magassága. A profilométeres mérésekből tehát egyértelműen kitűnik, hogy a kráterek alakja jól közelíthető egy ferde kúppal, és ez lehetőséget adott az ablációs sebesség meghatározására. A kúp keresztmetszeti profiljainak a felhasználásával meghatároztam minden kráter esetén azt a  $\beta$  szöget a felület normálisától mérve, amely a kráter legmélyebb pontjához tartozik (4.4 ábra). A szög értéke az 1000 és annál nagyobb lövésszám esetén:  $\beta = 38,9^\circ \pm 2,5^\circ$  volt. Ebben az irányban volt a lézernyaláb által előidézett abláció a legintenzívebb.



**4.3 ábra:** a)  $N = 3000$ ,  $\Phi = 4,16 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségű lézerimpulzus által réz céltárgy felületén kialakított ablációs kráter profilométerrel mért alakja. A b) ábrán a profilométer által mért keresztmetszeti profilok láthatók az x és y tengelyek irányában.

Mindemellett meg kell említeni, hogy a kráter alakját számos tényező együttesen határozza meg:

- A céltárgy felületét elsőként elérő lézerimpulzus a felületen részben visszaverődik, részben pedig behatol a céltárgyba, ugyanakkor a felületbe való belépése során megtörik.
- A további impulzusok már egy lézerrel kezelt felületet látnak, ahol a felület szerkezete lényegesen megváltozott (lásd 4.1 ábra).
- A beesési szögtől függően a visszavert nyaláb vagy kilép a kráterből, vagy további visszaverődések révén tovább mélyíti azt.

Kis energiasűrűségű ( $\Phi \leq 2,9 \text{ J/cm}^2$ ) impulzusoknál az abláló hullámhosszaknál kisebb (lásd 4.1/a, b ábra), a nagyobb energiasűrűségű impulzusoknál a hullámhosszal összemérhető, vagy annál nagyobb felületi durvaság jön létre (lásd 4.1/c, d ábra), ami az első esetben a fényszórás felerősödéséhez, a második esetben a szórás mellett a mikrométerű skálán a beesési szög megváltozásához vezet. Ahol lecsökken a lézernyaláb beesési szöge, ott a lokális abszorbeált energiasűrűség két ok miatt is megnő.



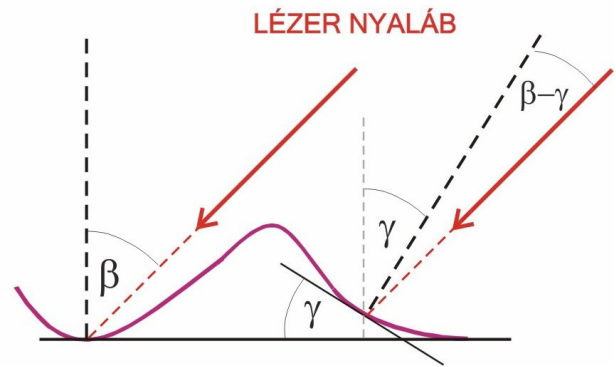
Egyrészt, egy  $\gamma$  hajlásszögű ferde felületen (4.4 ábra), a nyaláb ferde beesése esetén ( $\beta$  szög) a beesési szög szintén  $\gamma$  szöggel változik meg. Ekkor az effektív energiasűrűség:

$$\Phi_{\text{eff}} = \Phi_0 \cos(\beta - \gamma),$$

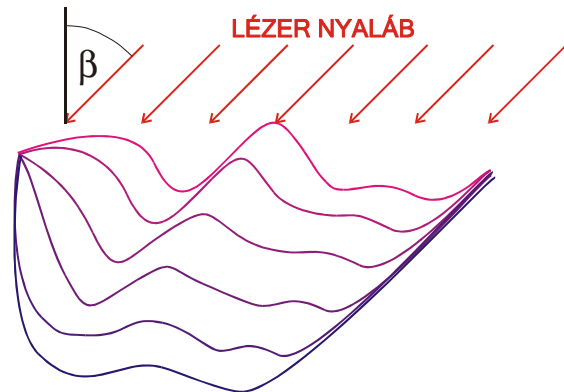
ahol  $\Phi_0$  a beeső nyaláb energiasűrűsége, azt a terjedési irányra merőleges felületen tekintve. Másrészt a kisebb beesési szöghöz a Fresnel formuláknak megfelelően kisebb reflexiós tényező tartozik [106]. Mivel a nyaláb irányára merőleges felületelemekbe a legnagyobb az energia becsatolás, az abláció sebessége ott gyorsabb, így a soklövéses abláció a 4.5 ábrán szemléltetett módon egy, az irányához közelítő ablációs gödröt hoz létre. Ha csak az optikai becsatolástól függene az abláció, akkor a lövésszám növekedésével a kráterek dőlése a nyaláb irányával megegyező irányba fordulna. Ha a felületen abszorbeált energia eloszlását csak a hődiffúzió szabná meg, akkor az ablációs gödör a hőmérséklet gradiensnek megfelelően a felületre merőlegesen mélyülne. A valóságban mindkét hatás szerepet játszik, tehát az ablációs gödör dőlésszöge e folyamatok együttes hatásaként alakul ki.

A következő számításokat a (4.1) összefüggéssel leírható modell alapján végeztem. A lézerimpulzusok keresztmetszeti intenzitás eloszlását Gauss eloszlással közelítettem.

Az ablációs kráterek mélységéből kiszámoltam az ablációs sebességet,  $l(N)$ -t. A 4.6 ábra az  $l(N)$  ablációs sebességet mutatja be az alkalmazott lézerimpulzusok energiasűrűségének

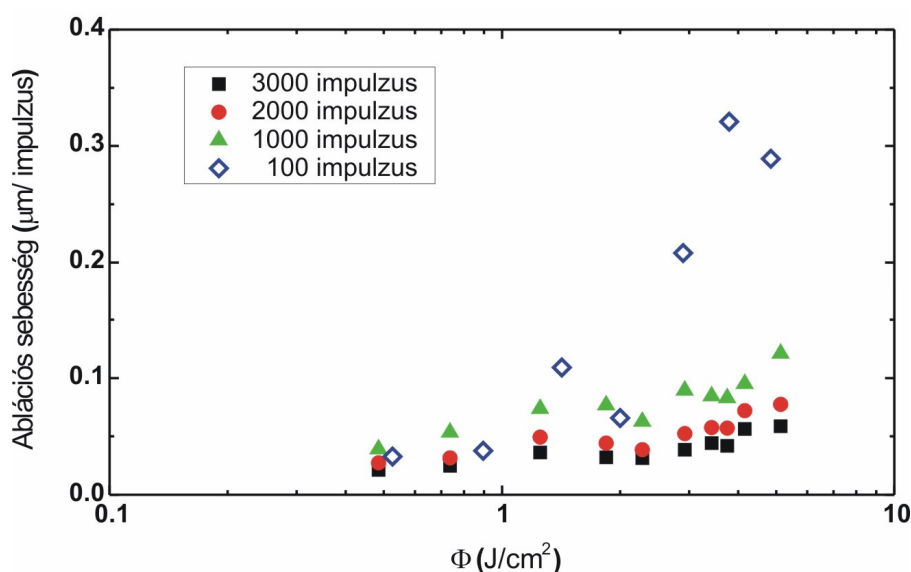


**4.4 ábra:** Durva felületre beeső lézernyaláb beesési szögének változása a felületen. A fekete szaggatott vonal a felület normálisát jelöli.



**4.5 ábra:** Az ablált kráter sematikus kialakulása: a felső durva profilú felületről, „lövésenként” eljutunk az alsó görbével jelzett gödörig, ha a 45°-os beesésű nyaláb irányába „néző” felületekről vastagabb anyag ablálódik.

a függvényében. Az ábrán látható, hogy eltérő számú lézerimpulzus esetén az ablációs sebesség értékek nem egyeznek meg. Legszembetűnőbb a különbség az  $N = 100$  lézerimpulzust és a néhány ezer lézerimpulzust alkalmazó abláció között. Az irodalmi adatok alapján réz céltárgy ablációjakor, a lézerimpulzus merőleges beesése esetén az (1.7) és (1.8) egyenletekkel jellemezhető két ablációs szakasz jól elkülöníthető volt az ablációs sebesség -  $\log\Phi$  grafikonokon [50, 53, 104, 105], ha a gödrök mélysége nem haladta meg a  $30\text{ }\mu\text{m}$ -t. Ugyanakkor a 4.6 ábrán bemutatott grafikonon az optikai behatolási mélység és a hőterjedés által meghatározott ablációs tartományok nem különíthetők el egyértelműen.



**4.6 ábra:** Az ablációs sebesség a lézernyaláb átlagos energiasűrűségének, és az abláló lézerimpulzusok számának a függvényében. Az impulzusok száma  $N=100$ , 1000, 2000 és 3000 volt.

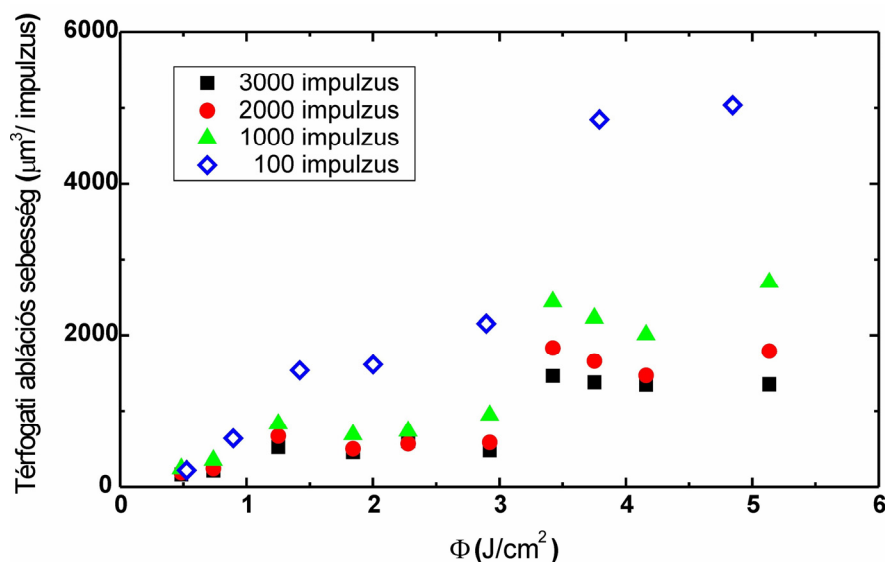
Annak érdekében, hogy megvizsgáljam, hogy egyáltalán használhatók-e ezek az eredmények az abláció jellemzőinek meghatározására, az ablációs sebesség energiasűrűségtől való függését ábrázoló grafikonokat (4.6 ábra) felhasználtam az ablációs küszöbérték meghatározására. Az eltérő számú lézerimpulzusoknál a grafikonokat egyenessel illesztettem. Mivel az ábra alapján nem lehet egyértelműen elválasztani az egyes ablációs szakaszokhoz tartozó energiasűrűség értékeket, az összes mérési pontot felhasználtam az illesztéshez. Az egyenes és az energiasűrűség ( $\Phi$ ) tengelyének metszete által meghatározott küszöbértékeket és annak illesztésből eredő hibáját a 4.1 táblázatban foglaltam össze.

Céltárgy	$\Phi$ (100) [mJ/cm <sup>2</sup> ]	$\Phi$ (1000) [mJ/cm <sup>2</sup> ]	$\Phi$ (2000) [mJ/cm <sup>2</sup> ]	$\Phi$ (3000) [mJ/cm <sup>2</sup> ]
Cu	576.2 $\pm$ 235	77 $\pm$ 58	41 $\pm$ 49	31 $\pm$ 32

**4.1 táblázat:** A 4.6 ábrán látható grafikonok alapján meghatározott ablációs küszöb energiasűrűség eltérő számú lézerimpulzusok alkalmazása esetén réz céltárgyon

A meghatározott küszöb energiasűrűségek igen eltérő értéket mutatnak, amiből arra következtettem, hogy csak a gödör mélysége alapján nem lehet meghatározni az ablációs sebességeket. A legfőbb hibát az okozza, hogy az energiasűrűség eloszlása a felületen lövésről lövésre változik. Ezért az ablált gödrök mélysége és az átlagos energiasűrűség értékek nem használhatók az abláció kinetikájának meghatározására.

Abból kiindulva, hogy az ablált anyag mennyisége az abszorbeált energiától függ, megvizsgáltam a lézerimpulzusok hatására a céltárgyból eltávozott anyag térfogatát is. Bevezettem egy új, az ablációt jellemző paramétert, a térfogati ablációs sebességet, amely a céltárgyból impulzusonként eltávozott anyag térfogatát jelenti. A mérés eredményeit a 4.7 ábra mutatja.



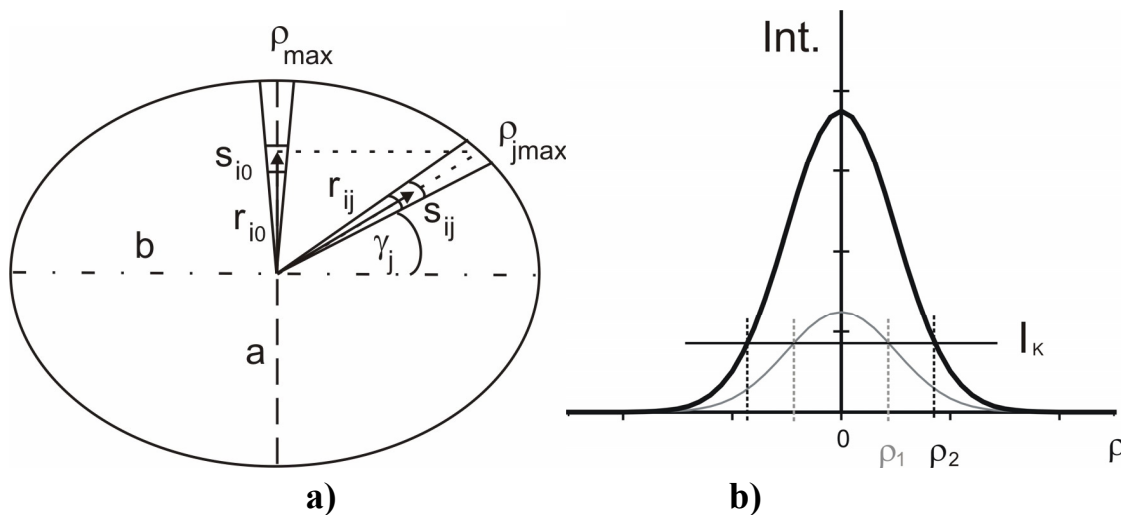
**4.7 ábra:** A térfogati ablációs sebesség a beeső lézernyaláb átlagos energiasűrűségének, és az abláló lézerimpulzusok számának a függvényében. Az impulzusok száma  $N = 100, 1000, 2000$  és  $3000$  volt.

A grafikonokon több, eltérő meredekségű szakasz különíthető el.  $\Phi \sim 1,5 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség értékig az ablációs sebesség egyenletesen növekszik, majd a növekedés lassul. Jól látható, hogy  $\Phi \sim 3 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségnél nagyobb értékeknél a térfogati ablációs sebesség élesen, szinte ugrásszerűen megnövekszik. Ez a jelenség, valamennyi vizsgált impulzusszámnál megfigyelhető.

A térfogati abláció leírására egy modell számolás segítségével megbecsültem, hogy a lézerenergia elnyelődésének következtében mennyi a céltárgyból eltávozott anyag mennyisége, és az abláció folyamán kialakított kráter mélysége. A továbbiakban ezt a számolást ismertetem részletesen.

A modellben feltételeztem, hogy

(I) Gauss-eloszlású lézernyaláb világítja meg a céltárgy felületét. A lézernyaláb 45 fokos beesési szög alatt érkezik a céltárgyra, aminek következtében a lézerfolt ellipszis alakot vesz fel a felületen.



**4.8 ábra:** a) A lézerfolt egységekre osztása a számolásnál:  $a$  és  $b$  az ellipszis fél kis- és nagytengelyét, míg  $S$  a felületegységeket jelöli. Az  $S$  középpontjába  $r$  vektor mutat, amelynek maximális értéke a  $\gamma$  irányba  $\rho_{\max}$ . b) A Gauss keresztmetszeti intenzitás eloszlású lézernyaláb, ahol  $I_k$  az ablációs küszöb intenzitás.

(II) Feltételeztem, hogy az ellipszis kistengelye mentén a nyaláb intenzitás eloszlása megfelel a merőleges beesés esetének, míg a többi alkotó irányába azok hosszával arányosan változik az értéke. A programban ezt úgy valósítottam meg, hogy az ellipszist 2 fokenként szeletekre (a központi szöget  $\gamma$  jelöli) osztottam, majd a szeleteket további részekre (felületelemekre). A szeletet  $i$  index jellemzi, a kis felületelemeket pedig  $S_{ij}$ , ahol

azok középpontjába mutató vektor  $r_{ij}$ . Az  $r_{ij}$  nagyságának a meghatározása a következő volt:

- az  $a$  fél kistengelyt  $0,5 \mu\text{m}$ -enként (4.8/a ábrán) felosztva  $Z$  számú lépést kaptam,
- ekkor  $\gamma$  szöggel jellemezhető alkotót,  $\rho_{\max j}$ -t is  $Z$  egységre bontottam, így  $r_{ij} = i \cdot (\rho_{\max j} / Z)$  és  $i \in [1, \dots, Z]$  egész szám.

Feltételeztem, hogy az  $S_{ij}$  felületelemen ugyanakkora energia nyelődik el, mint a kistengely irányában az  $S_{i0}$  felületen.

(III) Ha a lézernyaláb intenzitása a megvilágított folt adott, elemi területére vonatkozóan meghaladja az ablációs küszöbértéket, akkor anyageltávozás következik be. Ezt a feltevést az

$$(4.4) \quad I(\rho, z) \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \geq I_k$$

egyenlőtlenséggel fejeztem ki, ahol  $I(\rho, z) = I_0 \cdot \left[ \frac{w_0}{w(z)} \right]^2 \cdot \exp \left[ \frac{-2r^2}{w^2(z)} \right]$ .

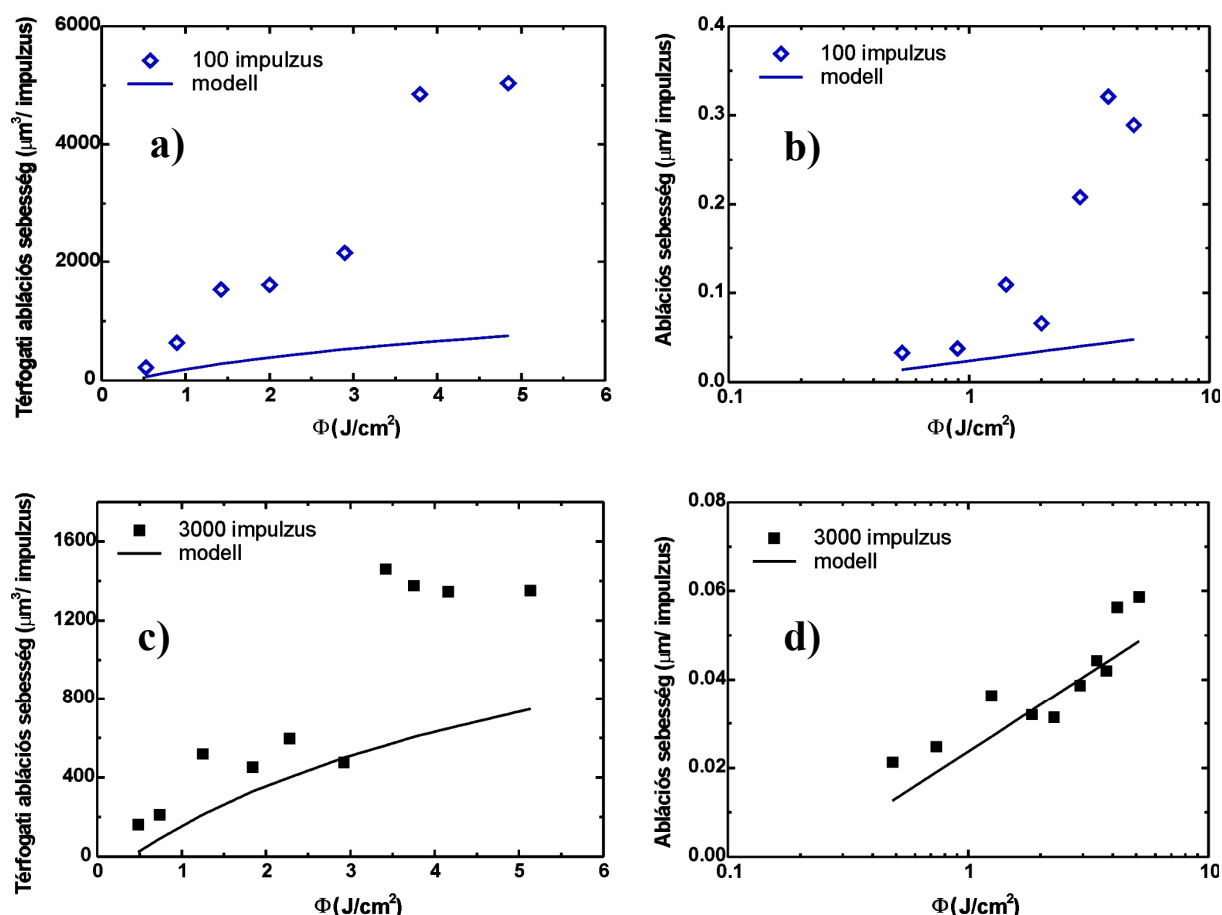
Az kifejezésben  $z$  a nyaláb haladási iránya mentén a mélység,  $r$  az optikai tengelytől mért távolság, az  $I_0$  a beeső fény maximális intenzitása,  $w_0$  a nyalábnyak,  $w(z)$  a nyalábsugár,  $\alpha$  az abszorpciós együttható, és  $I_k$  az ablációs küszöb intenzitás. A fenti feltevést grafikusán a 4.8/b ábra mutatja. Az ábrán látható, hogy eltérő intenzitásértékekhez eltérő maximális sugár tartozik a céltárgy felületén, ahonnan anyageltávozás következik be. Így például ha  $I_1 < I_2$ , akkor  $\rho_1 < \rho_2$ , azaz kisebb lézerintenzitás értékeknél kisebb felületről történik abláció a lézeres megvilágítás során. Az eltávozott anyagmennyiség az adott felületelem nagyságának és az ablált mélységnek a szorzata. A mélységet a (4.4)-es képlet határozza meg: az ablált mélységben a fényintenzitás éppen az abláció küszöbintenzitásával egyezik meg.

(IV) Minden alkalmazott lézerintenzitás értéknél meghatároztam azt a maximális sugár értéket ( $\rho_{\max}$ ), ahonnan abláció következik be a céltárgy felületén (4.8/a ábra). Az ellipszis nagytengelyének az irányába a maximális sugár értéke  $\rho_{\max}/\cos(45^\circ)$ .

(V) A számolásnál felhasznált ablációs küszöb energiasűrűség értéket a 4.7 ábrán feltüntetett mérési pontokból határoztam meg. Az egyes impulzusszámoknál a három legkisebb energiasűrűséghez tartozó mérési pontokra egyenest illesztettem, és az illesztésből kapott küszöbértékek átlagát vettem figyelembe a számolásnál, amely  $\Phi_k = 0,392 \text{ J/cm}^2$  átlagos energiasűrűség volt.

(VI) A kráter mélyülését úgy vettem figyelembe, hogy minden egyes impulzus után meghatároztam a kráter teljes felületét, amelyre az adott, bejövő lézerenergia eloszlott.

Az itt vázolt módszerrel kiszámoltam a céltárgyból impulzusonként eltávozó anyagmennyiséget, és az ablációs kráter mélységét. A számolt értékeket összevettem a mért értékekkel, amelynek eredményét a 4.9 ábra mutatja.



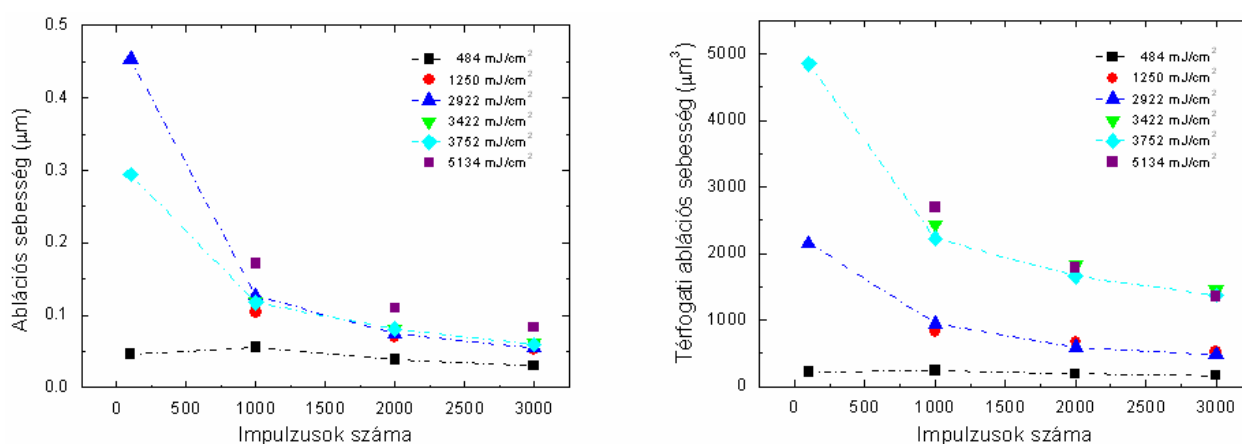
**4.9 ábra:** A réz céltárgy mért és számolt térfogati ablációs sebessége (a, c), illetve ablációs sebessége (b, d) eltérő számú lézerimpulzusoknál a lézerimpulzus energiasűrűségének ( $\Phi$ ) a függvényében.

A 4.9/a grafikonon a számolás eredményét jelző folytonos vonal ( $N=100$ ) jelentősen eltér a mért értékektől, míg 4.9/b ábrán,  $N=3000$  impulzus esetén egyre jobban követik a mért eredményeket a számolt értékek  $\Phi=3 \text{ J}/\text{cm}^2$  energiasűrűségig. Az ábrákból egyértelmű, hogy az ablációs sebesség-energiasűrűség grafikonokon sem a mért, sem a számolt adatok alapján nem különíthetők el az egyes ablációs szakaszok (4.9/b és d ábrák). Ugyanakkor az egyes szakaszok határa jól meghatározható a mért térfogati ablációs sebesség-

energiasűrűség grafikonok alapján (4.9/a és c ábrák).  $3 \text{ J/cm}^2$  értéknél nagyobb energiasűrűségeknel telítődési jelenség figyelhető meg a térfogati ablációs sebesség grafikonokon. Eddigi ismereteim szerint korábban senki sem figyelte meg az ablációs kráter térfogatának telítődését az impulzusszám függvényében. Ellenben az ablációs kráter mélységének telítődését már tapasztalták például ömlesztett kvarc céltárgy femtoszekundumos lézerrel történő ablációjakor [107]. Az említett kísérleteket levegőn végezték és nem vákuumban. Az ablációs kráter mélységének telítődését a lézerimpulzusnak a kráter oldalán történő szóródásával magyarázták. Garnov és szerzőtársai [108] szintén tapasztalták a jelenséget eltérő céltárgyakon (fém, kerámia és félfém céltárgyak), illetve különböző impulzushosszú (ns, fs) lézerek esetén is.

A 4.9 ábra térfogati ablációs sebesség-energiasűrűség grafikonjai alapján egyértelmű, hogy csupán a lézerimpulzus energiájának elnyelődésével nem magyarázható az abláció  $\Phi > 3 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség értékek esetén. Ebből arra következtettem, hogy a második ablációs szakasz megkezdődik  $\sim 3 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség értéknél.

A 4.6, 4.7 és 4.9 ábra alapján az ablációs sebesség és a térfogati ablációs sebesség erőteljesen függ az abláló lézerimpulzusok számától. A 4.10 ábrán az egyes N lézerimpulzus számok függvényében ábrázoltam az ablációs sebességeket az eltérő energiasűrűségeknel. Ahogy az a grafikonon megfigyelhető a lézerimpulzusok számának növelésével az impulzusok hatékonysága jelentősen csökken az eltávolított anyagmennyiség tekintetében.



**4.10 ábra:** A réz céltárgy a) ablációs sebessége és b) térfogati ablációs sebessége eltérő lézerimpulzus energiasűrűségek esetén a lézerimpulzusok számának (N) a függvényében.

Valójában ahogy egyre több lézerimpulzus éri a krátert annak a felülete egyre növekszik. A megnövekedett felület természetesen azzal jár, hogy az energiasűrűség, vagy az intenzitás lecsökken. Ennek megfelelően az ablációs sebesség is csökken, és elérheti a nullát, ha az energiasűrűség nem éri el a küszöbértéket. A gödör mélyülésével egyre nagyobb felületen áll le az abláció, végül elérhető az az állapot, ahol a gödör mélyülése teljesen megszűnik.

#### 4.1.4 A jelenségek értelmezése

A 4.1/a és b felvételek alapján egyértelmű, hogy a nanométeres érdesség akkor jelenik meg a lézerrel megvilágított területen, ha ott felületi hibák, polírozásból eredő sávok vagy lokális kristályok szemcsehatárai vannak jelen. Ez a megfigyelés összhangban van a [109] irodalommal.

A véletlenszerű felületi hibák a lézerimpulzus egyenetlen abszorpcióját eredményezik [110]. A lézerimpulzus energiájának inhomogén elnyelődése következtében a céltárgy felülete lokálisan megolvad, és folyadék kicsapódására jellemző, peremmel határolt nano- vagy mikrométeres üregek alakulnak ki (4.1/a). A felületből kicsapódó anyag a folyamat közben megszilárdul az eredeti hibahelyek körül. Nagy energiasűrűségű lézerimpulzusok hatására a felület teljesen megolvad és a felület eredeti hibáit az erős olvadás elfedi, ahogy az a 4.1/c és d ábrákon megfigyelhető. Ugyanakkor a megvilágított felület középső és peremterületeit eltérő struktúrák jellemzik (4.2 ábra).

Az ablációs küszöb meghatározásánál láttuk, hogy a küszöb energiasűrűség  $\Phi = 0,392 \text{ J/cm}^2$ . A 4.1/a ábrán bemutatott felvétel esetén az abláló lézerintenzitás az ablációs küszöbértékhez közeli. A felvételen látható, hogy a hibahelyekhez közel olvadás következett be, amely azt jelenti, hogy a lokális hőmérséklet meghaladta a réz olvadáspontját, amely egyensúlyi körülmények között 1358 K.

$\Phi \sim 3 \text{ J/cm}^2$  értéktől kezdve a lézernyaláb energiáján kívül a hőterjedésből adódó jelenségek, illetve a többfotonos abszorpció is szerepet játszanak az ablációban (termális szakasz). Ez összhangban van a felületen megfigyelt jelenségekkel, hiszen a felület érdessége jelentősen megnövekszik ezeknél az energiasűrűségeknél.

A felvételeken megfigyelhető, hogy számos, nano- és mikrométeres részecske rakódott le a céltárgy felületére (4.1/a és b, illetve 4.2 ábra). A nagyobb intenzitásoknál a részecskék kiterjedése is megnövekedett, amely összhangban van 3.1 fejezetben bemutatott



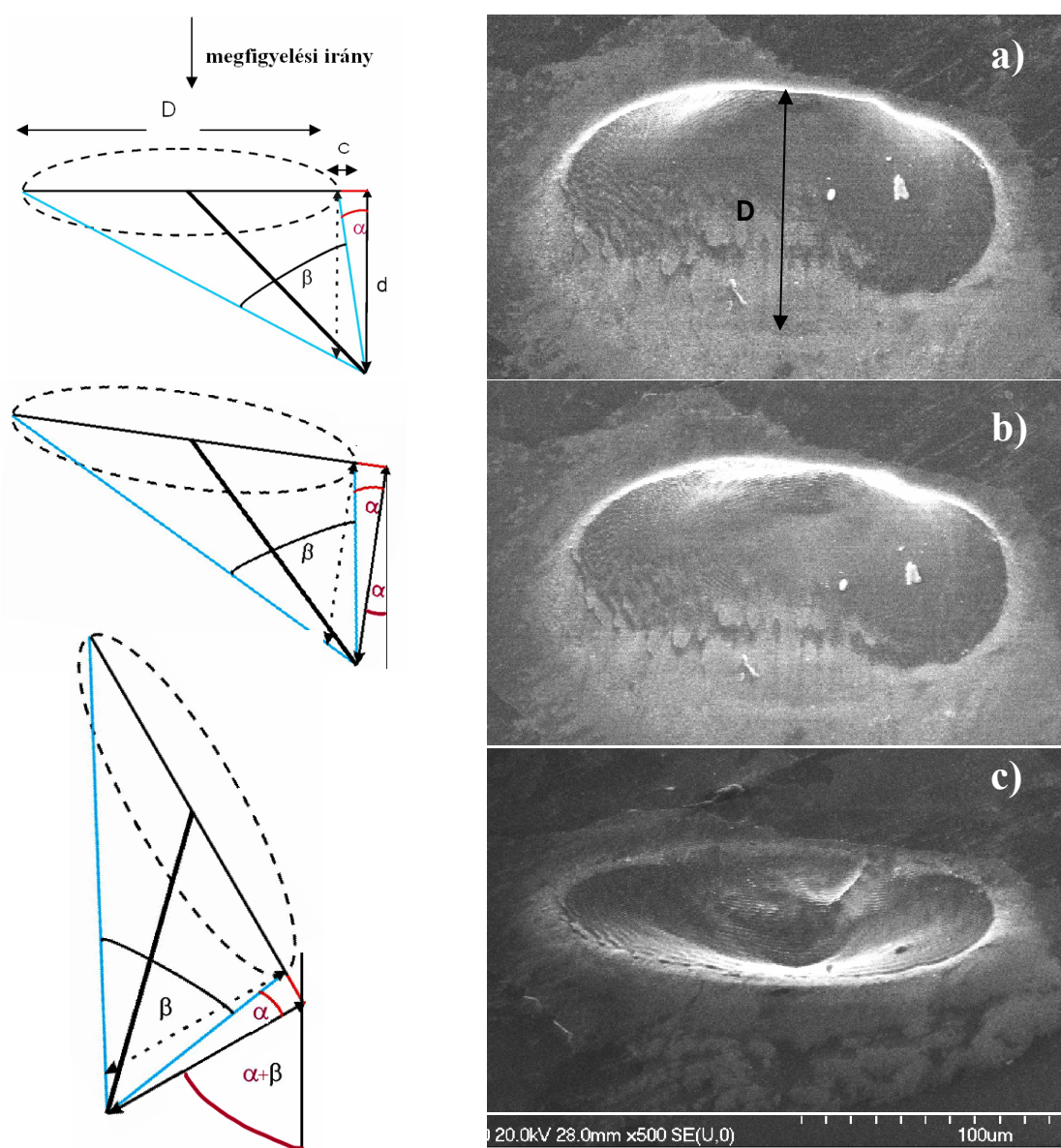
nanorészecskék jellemzőivel (3.5 ábra). A nanorészecskék átmérőjének intenzitásfüggését az 5.1 fejezetben tárgyalom.

#### **4.1.5 Konklúziók**

- 1) A kétféle ablációs tartomány a mikromorfológia szerint is elkülöníthető. Alacsony lézer energiasűrűségek esetén a megvilágított felület egyenletes strukturálódása figyelhető meg, míg nagy energiasűrűségeknél erőteljes olvadás figyelhető meg, illetve az anyag robbanásszerű kicsapódása a felületből.
- 2) Nem homogén intenzitás-eloszlású nyalábbal ablálva a céltárgyat szimplán a gödör mélységéből számított ablációs sebesség nem mérhető. Pontosabb képet ad a lejátszódó folyamatokról a térfogati ablációs sebességet megadása.
- 3) A térfogati ablációs sebesség meghatározása is két ablációs tartományt mutat, amely - jól egyezően az elektronmikroszkópos felvételekkel - jellemezhető az optikai behatolási mélységben lejátszódó anyageltávolítással, illetve a hődiffúzió és olvadási-párolgási jelenségekkel összefüggő anyageltávozással. Ferde beesés esetén a térfogati ablációs sebesség megbízhatóan ad információt az ablációs tartományok határáról.
- 4) Az abláció sebessége függ az impulzusok teljes számától, és az impulzusok hatékonysága az ablált anyagmennyiség tekintetében csökken az impulzusszám növekedésével, mivel a folyamat közben változik a felület, így az alkalmazott intenzitás is. A folyamat az impulzusszám növelésével lassul, és kellő gödörmélység elérésével akár le is állhat.

## 4.2 Femtoszekundumos lézerrel kezelt üvegszerű szén céltárgy felületi jellemzői

Az előző fejezetben felvázolt modellt felhasználtam üvegszerű szén céltárgy ablációjának jellemzése esetén is. A 3.2 fejezetben ismertetett kísérleti elrendezést alkalmaztam az üvegszerű szén ablációs küszöbértékének meghatározásakor. Az ablációs gödröket 6000 lézerimpulzus alakította ki. A  $45^\circ$ -os beesési szög alatt a céltárgy felületére érkezett,  $I=4,06 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitású impulzusok által kialakított kráter alakját különböző mintadöntés esetén készített elektronmikroszkópos felvételek mutatják a 4.11 ábrán.



**4.11 ábra:** Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek az üvegszerű szén céltárgy felületén kialakított kráterről. A krátert  $N=6000$ ,  $I= 4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitású titán-zafir lézerimpulzus hozta létre. A kráter feltételezett alakja és a képfelvétel geometriája a)  $0^\circ$ , b)  $8^\circ$  és c)  $60^\circ$  mintadöntés mellett.

A ferde beesés következtében a kráter részben takarásba került a céltárgy által: a felszín alatt folytatódik a kráter, amelynek alja a felületre merőleges szemszögből nem látható (4.11/a). A céltárgy elforgatásával az elektronmikroszkópban meghatározható volt az  $\alpha$  és  $\beta$  szög, amely esetén az oldalfalak merőlegesnek látszanak (4.11 ábrán a b) és c) felvételek).

Ebből geometriai megfontolás alapján meghatározható volt a  $d$  mélység, illetve az ellipszis felületének ( $A_{ellipszis}$ ) ismeretében a kráter térfogata is.

A becslés alapján:

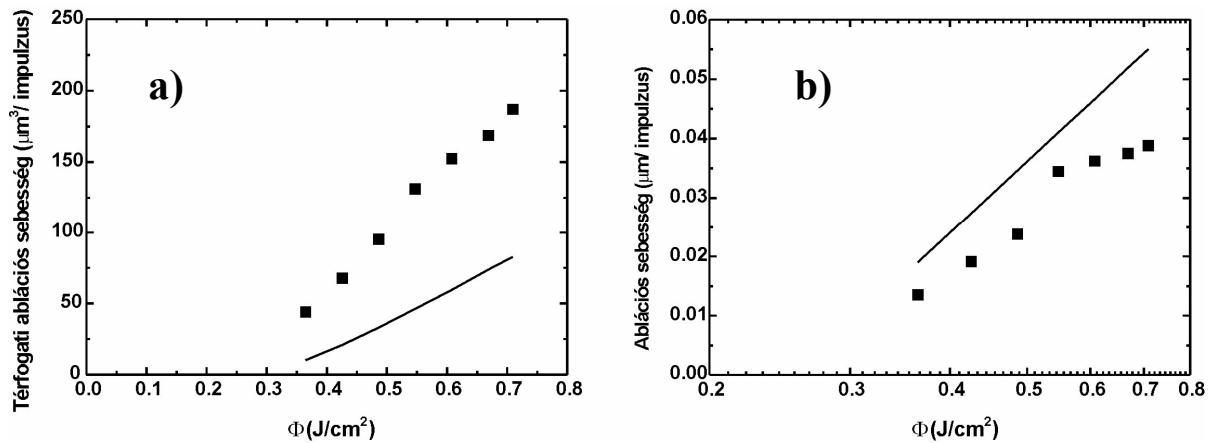
a mélység  $d = \frac{D}{\tan(\alpha + \beta) - \tan \alpha}$ , amelyből a kráter térfogata  $V = \frac{d \cdot A_{ellipszis}}{3}$  számolható.

A 4.12/a ábrán bemutatott grafikonból megbecsültem az ablációs küszöb energiasűrűség értéket, amely  $\Phi_k = 0,256 \text{ J/cm}^2$ -nek adódott a becsült pontokra való egyenes illesztés alapján.

Ez az érték megegyezik azzal a küszöb energiasűrűség értékkel, amelyet Shrink és munkatársa kapott HOPG Ti-zafir lézerimpulzussal történő ablációjakor vákuumban [111].

Ők is  $\Phi_k = 0,25 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűséget mértek.

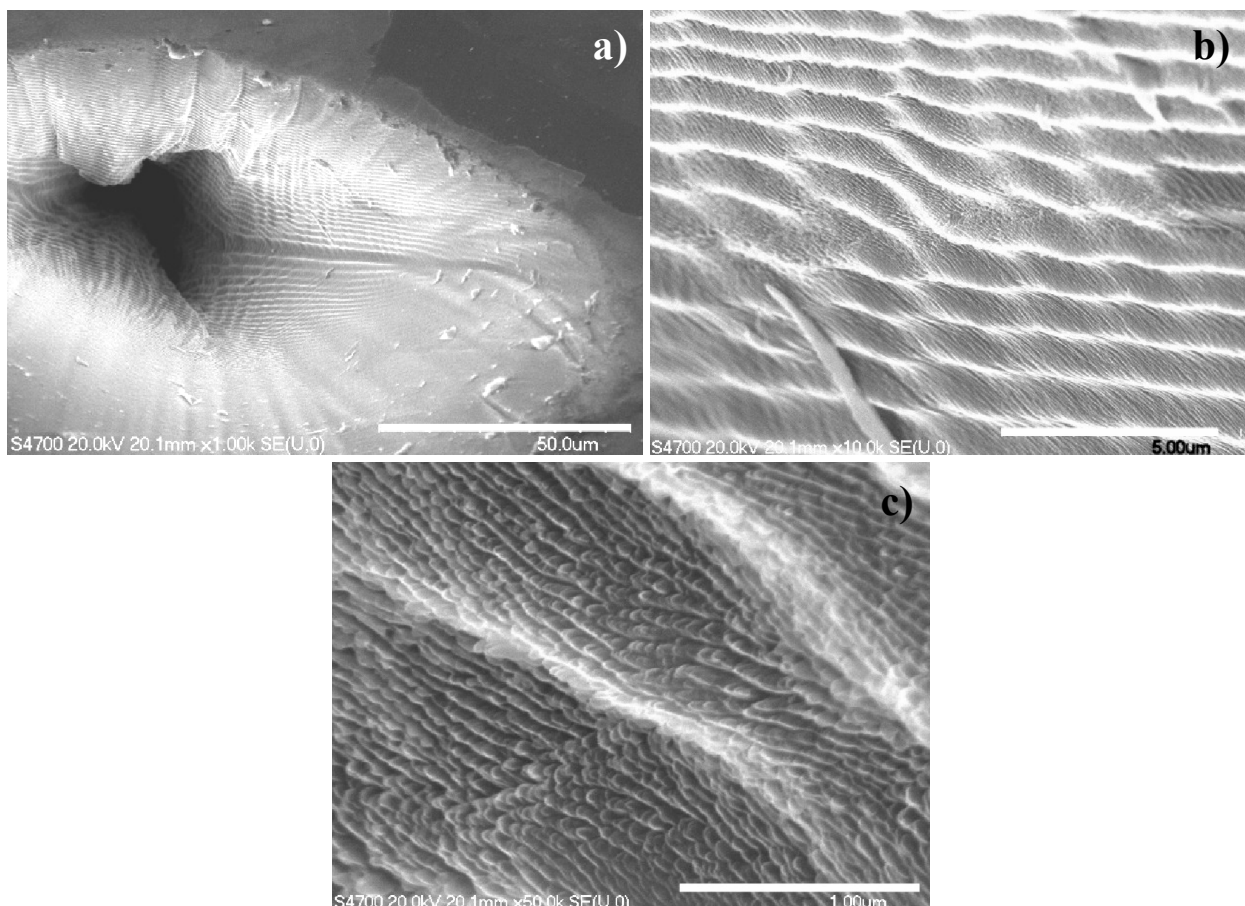
A  $\Phi_k$  érték felhasználásával a 4.1 fejezetben prezentált program segítségével kiszámoltam a lézernyaláb energiájának elnyelődéséből származó anyageltávoztást a céltárgyból. A becslés eredményét a 4.12 ábra mutatja (folytonos vonal).



**4.12 ábra:** a) A becsült térfogati ablációs sebesség és b) az ablációs sebesség az energiasűrűség függvényében. A folytonos vonal a modell-számítás eredményét jelzi.

A grafikonok alapján elmondható, hogy a két becslés nagyságrendileg megegyezik, sőt az ablációs sebesség értékek szinte azonosak a becslésre és a modellszámításra nézve.

A 4.13 ábrán a 0 ps késleltetésű dupla impulzusokkal készült ablációs kráter különböző nagyítású elektronmikroszkópos felvételei láthatók.

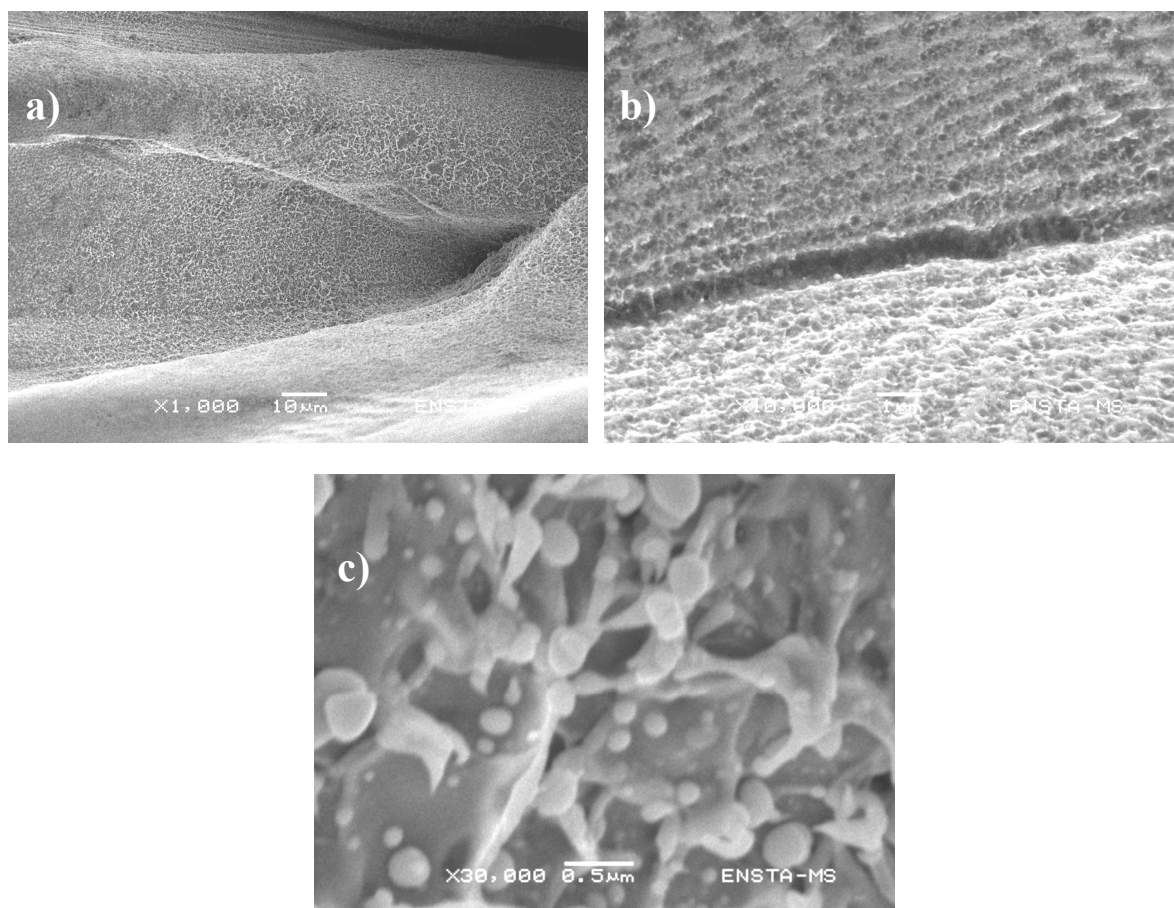


**4.13 ábra:** Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek az üvegszerű szén céltárgy felületén  $N=6000$  titán-zafír lézerimpulzussal kialakított kráterről. A  $45^\circ$ -os beesési szög alatt a céltárgy felületére érkezett, impulzusok intenzitása  $I=4,06 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  volt. A nagyítások a)  $1000\times$ , b)  $10000\times$  és c)  $50000\times$ .

A 4.13 ábrán feltüntetett képek esetén a két impulzus teljes energiasűrűsége  $I=4,06 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  volt. A 4.13/a ábrán a kráter átnézeti képe látható. Megfigyelhető, hogy a gödör oldalfala érdekes mikro- és nanoszerkezettel rendelkezik. Alapvetően két, egymásra közel merőleges, sávos struktúra jött létre az ablált gödrök belsejében. A sávok kinagyított képe látható a 4.13/b ábrán. A nagyobb sávok egymástól való távolsága a lézerimpulzus hullámhosszának nagyságrendjébe esik, ugyanakkor létezik egy nála sokkal finomabb

szerkezet is. Az utóbbit mutatja a 4.13/c felvétel, ahol 100 nm alatti, apró hullámok képződtek.

Hasonló lézerintenzitás esetén a réz céltárgy felületéről készült néhány elektronmikroszkópos felvételt mutat a 4.14 ábra. Az ábrán  $I=4,16 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  lézerintenzitás esetén,  $N=2000$  egyszeres impulzussal létrehozott kráter felülete látható 1000x, 10000x, és 30000x nagyítás esetén. A 1000x nagyítás esetén látható, hogy a felület nagyon inhomogén a réz céltárgy esetén, amely részben a nyaláb minőségének a következménye. Az üvegszerű szénnel ellentétben a kráter felületét olvadákszerű kifröccsenések borítják, ahogy azt már egyszeres lézerimpulzusok esetén is láttuk a 4.1.2 fejezetben. Mindazonáltal közös jellemvonásai is vannak az ablációs gödröknek, ugyanis mindkét esetben megfigyelhetők a párhuzamos sávok a felületen, sőt az egymásra merőleges csíkrendszer is feltűnik. A réz esetén a csíkok csakis a lézerfolt peremterületén jelentek meg az alkalmazott intenzitásnál, a többi helyen az olvadt formák befedték őket.



**4.14 ábra:** Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek réz céltárgy felületéről  $N=2000$ ,  $\lambda=620 \text{ nm}$  hullámhosszúságú,  $I=4,16 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitású lézerimpulzussal való megvilágítást követően. az alkalmazott nagyítások: a) 1000x, b) 10000x, és c) 30000x.

A legszembetűnőbb különbség a két céltárgyon megfigyelt formák között, hogy míg az üvegszerű szén felületét lekerekített formák jellemzik, addig a réz esetén nanorészecskék sokasága borítja a teljes megvilágított felületet. Emellett pedig a réz erőteljesen megolvadt, ami nem mondható el az üvegszerű szénről.

A fent említett hullámokból álló szerkezetet (angolul ripples) már évtizedekkel ezelőtt megfigyelték ns-os lézerimpulzusokkal történő abláció esetén [110], és azóta fs-os lézerimpulzussal történő abláció esetén is publikálták a jelenlétüket a céltárgy felületén [112]. Az elmélet alapján a hullámok a lineárisan polarizált nyaláb szóródása révén keletkeznek, és az esetek többségében merőlegesek a beeső nyaláb elektromos térerősség vektorának irányára. A kráterek belsejében megfigyelt két, egymásra szuperponálódott szerkezet abból is eredhet, hogy a lézernyaláb jellemző polarizációs iránya a gödör falán történő reflexió miatt lokálisan elfordult, így két sávrendszer alakult ki. A nyaláb irányváltozása pedig magyarázható a kráter mélyülésével. Ennek a feltételezésével meg lehet magyarázni, hogy az ablációs sebességre miért illenek jobban a számolt adatok, mint a térfogati ablációs sebességre az üvegszerű szén céltárgy esetén. A gödör mélységét a nyaláb legintenzívebb, középső része határozza meg, amely nem szenved el visszaverődést az oldalfalakon. A nyaláb többi része azonban már másképpen csatolódik be a céltárgyba, esetleg többször vissza is verődik az oldalfalon. Ezáltal az abláció sebességet megadó egyenletekben a forrástag reflexiót figyelembe vevő  $(1-R)$  érték alulbecslés.

## **5. fejezet: Dupla lézerimpulzusok hatása a leválasztott ablációs felhőre**

Az előző fejezetekben (3. és 4.) az ablációs felhőt tanulmányoztam in-situ (közvetlen) és ex-situ (közvetett) módszerekkel. A réz céltárgy esetén meghatároztam az ablációs felhőt alkotó részecskék tulajdonságait, keletkezésük helyét és a céltárgyból való kilépésük idejét (3.1 fejezet). Az ablációs kráter vizsgálatával megállapítottam az optikai ablációs tartományra jellemző energiasűrűség értékeket és megbecsültem az ablációs küszöbértéket a lézernyaláb 45 fokos beesése esetén (4.1 fejezet). A lézerrel megvilágított felület szerkezetéből, a céltárgy - ablációt követő - minimális hőmérsékletére következtettem. Az ablációs felhőben nanorészecskéket detektáltam a felhő in-situ vizsgálatával. Ez utóbbi megfigyelést alátámasztottam az ablációs felhő Si hordozóra történő lecsapásával is. Röviden jellemeztem az ablációs felhőben jelenlévő nanorészecskék tulajdonságát és méreteloszlását a céltárgyat megvilágító lézernyaláb energiasűrűségének a függvényében.

Ebben a fejezetben bemutatom kettős lézerimpulzusok nanorészecskékre gyakorolt hatásának vizsgálatát. Az impulzusok közötti időközés függvényében meghatározom a kettős lézerimpulzusokkal létrehozott nanorészecskék méreteloszlását, átlagos átmérőjét és jellemzőit.

A fejezet második részében a dupla impulzusok egy további alkalmazását ismertetem. Az üvegszerű szén céltárgyon kettős lézerimpulzusokkal ablációs felhőt hoztam létre és a felhőből vékonyréteget építettem egy Si hordozó felületére. A kísérletek során Ti-zafir és KrF lézerek által előállított impulzusokat használtam. A vékonyfilmek felületi tulajdonságait és fő jellemzőit az impulzusok közötti időközés és a lézer által a céltárgyon megvilágított felület nagyságának függvényében vizsgáltam.

### **5.1 Dupla femtoszekundumos lézerimpulzusok hatása réz nanorészecskékre**

Manapság is széles körben kutatott téma a nanorészecskék méreteloszlásának és alakjának módosítása a femtoszekundumos lézerek segítségével [8, 41]. A 3.1.2 fejezetben bemutattam, hogy az abláló lézerimpulzus energiasűrűségének a módosításával eltérő formájú és méretű nanorészecskék állíthatók elő. A részecskék méreteloszlásának módosítása történhet az abláló lézerimpulzus energiasűrűségének a változtatásával, illetve kettős lézerimpulzusok alkalmazásával is [113]. Ekkor a két impulzus közötti időtartam



megválasztásával vezérelhető az ablációs eljárás és ennek megfelelően változnak az előállított nanorészecskék jellemzői.

Ebben a fejezetben először bemutatom egyszeres lézerimpulzusok alkalmazásakor az abláló lézerimpulzus energiasűrűségének a hatását a nanorészecskék méreteloszlására. Ezt követően dupla lézerimpulzusokkal előidézett lézeres abláció során keletkező nanorészecskék vizsgálatát írom le. Tárgyalom az időkézés függvényében a második impulzus nanorészecskékre gyakorolt hatását és eredményeimet összehasonlítom az egyszeres lézerimpulzusok esetével.

### **5.1.1 Kísérleti paraméterek a nanorészecskék előállításánál**

A réz nanorészecskék előállításánál a 3.1 fejezetben ismertetett festéklézer rendszert alkalmaztam. Az ismétlési frekvencia 10 Hz volt, és minden egyszeres, illetve kettős impulzus a céltárgy felületének új, kezeletlen felületét világította meg. A lézernyaláb hullámhossza 620 nm volt. A dupla lézerimpulzusokat a 3.1 ábrán bemutatott Michelson-interferométerben hoztam létre, azzal a módosítással, hogy az interferométer második karjában nem voltak jelen optikai elemek, mindössze a T3 és T4 tükrök, így mindkét impulzus azonos hullámhosszal rendelkezett. Az impulzusok közötti időkézést 2 ps, 8ps, 10 ps és 20 ps, illetve 1000 ps-nak választottam (az időkézés értékek választásának okára az 5.1.3 fejezetben térek ki részletesen). A lézerimpulzusok energiasűrűsége minden dupla impulzusos kísérletnél  $0,77 \text{ J/cm}^2$  volt. Az egyszeres impulzusoknál az interferométer kikerülésével vezetem a nyalábot a vákuumkamra irányába. Az ablációs felhőt a céltárggyal párhozamosan, tőle 5 cm-re elhelyezett Si hordozón fogtam fel. Ahhoz, hogy elegendő számú részecske kerüljön a felületre a kísérletet eltérő számú lézerimpulzussal végeztem el, amelynek pontos értékét a minták paramétereinek összefoglalásánál, az 5.1 és 5.2 táblázatban ismertetem. A céltárgyra érkező impulzusok számát úgy választottam meg, hogy a nanorészecskék ne lapolódjanak át a Si felületén a lecsapatást követően. A céltárgy és a Si hordozó egy vákuumkamrában helyezkedett el, ahol a nyomás  $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$  volt. A nanorészecskék méreteloszlásának meghatározásához számos elektronmikroszkópos felvételt elemeztem, amelyeket a minta felületének eltérő tartományain vettem fel. Az alkalmazott képfeldolgozó program az „ImagePro Plus” gyári szoftver volt.

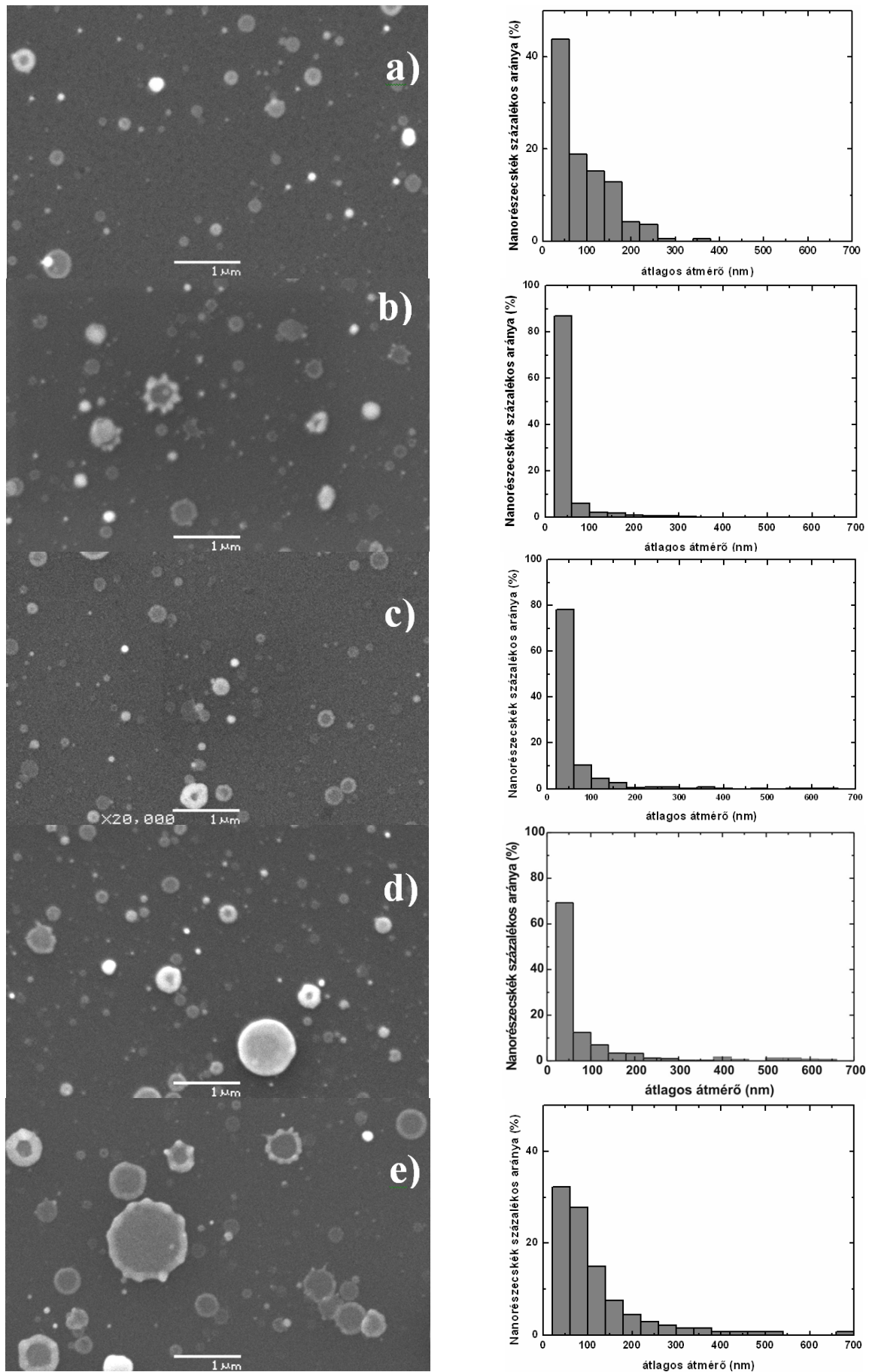


### 5.1.2 Réz nanorészecskék méreteloszlása az abláló lézerintenzitás függvényében

Vizsgáltam az egyszeres lézerimpulzusok intenzitásának hatását a réz céltárgyból keltett nanorészecskék eloszlására. Az 5.1 ábra bal oldalán feltüntetett képeken a minták felületéről készített elektronmikroszkópos felvételek láthatóak, míg a jobb oldali grafikonok mutatják a nanorészecskék méreteloszlását. Az eloszlásnál az egyes átmérő tartományokba tartozó részecskepopuláció teljes populációból való, százalékban kifejezett részesedését tüntettem fel. A 20 nm-nél kisebb részecskéket nem vettem figyelembe az eloszlás meghatározásánál a SEM felvételek felbontása miatt. A grafikonokon megfigyelhető, hogy a lézerintenzitás növekedésével csökken a kisméretű nanorészecskék (százalékban kifejezett) számaránya az ablációs felhőben, ugyanakkor egyre nagyobb cseppek jelennek meg a felületen. Általános esetben az impulzuslézerekkel keltett nanorészecskék méreteloszlása a log-normális függvényt követi, ahogy azt például Paszti és szerzőtársai ismertették réz ns-os lézerrel történő ablációja esetén, illetve Scuderi publikálta Ti fs-os lézerrel való ablációjakor [41, 114, 115]. Az itt bemutatott eloszlás azonban nem illeszthető log-normális függvénnyel, így az 5.1 táblázatban a nanorészecskék átlagos átmérőjét tüntettem fel, amely az abláló lézerimpulzus intenzitásával növekszik.

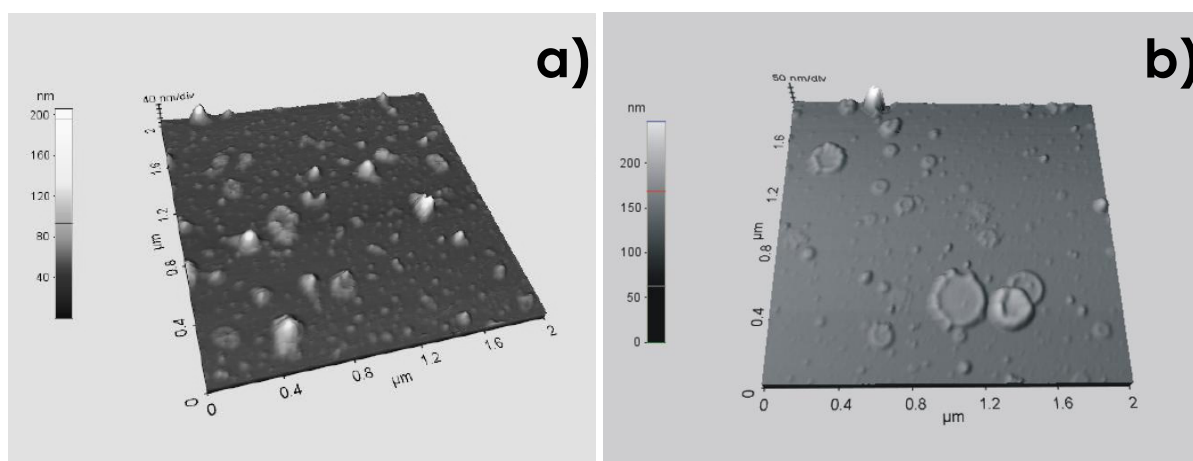
Minta	$I_{620\text{ nm}}$ (W/cm <sup>2</sup> )	A lézerimpulzusok száma	nanorészecskék átlagos átmérője (nm)
Cu1	$0,44 \times 10^{13}$	1800	30
Cu2	$0,67 \times 10^{13}$	1200	44
Cu3	$1,42 \times 10^{13}$	1200	57
Cu4	$2,38 \times 10^{13}$	600	69
Cu5	$4,4 \times 10^{13}$	300	118,4

**5.1 táblázat:** Egyszeres lézerimpulzusok alkalmazásával Si felületére leválasztott réz nanorészecskék tulajdonságai



**5.1 ábra:** SEM felvételek és a felvételeken látható nanorészecskék méreteloszlása Si felületére lerakódott anyagról a)  $0,44 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , b)  $0,67 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , c)  $1,42 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , d)  $2,38 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  és e)  $4,4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  abláló lézerintenzitások esetén. A felvételek nagyítása 20 000 x volt.

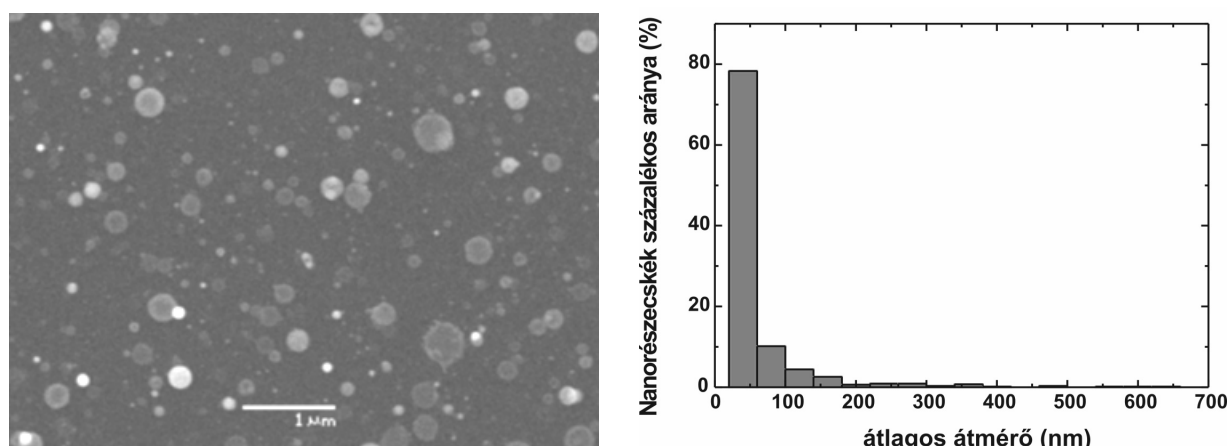
Ahogy az a felvételeken megfigyelhető, folyadékszerűen megfolyt részecskék rakódtak le a szilícium hordozó felületére az abláló lézerimpulzus intenzitásától függetlenül. Az intenzitás növekedésével a részecskék átmérője növekszik, és helyenként aszimmetrikussá válik a részecske becsapódása következtében. Az atomi erő mikroszkóppal készített felvételek bizonyítják, hogy míg a kisebb részecskék alakja közelítőleg gömb-szimmetrikus, addig a nagy fragmentumok korongszerűen belapultak (3.8 és 5.2 ábrák).



**5.2 ábra:** Egyszeres, femtoszekundumos lézerrel ablált, és Si hordozó felületére lecsapatott nanorészecskékről készített atomi erő mikroszkópos felvételek. Az abláló lézernyaláb intenzitása a)  $I_{620\text{ nm}} = 0,44 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  és b)  $I_{620\text{ nm}} = 4,4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  volt.

### 5.1.3 Réz nanorészecskék méreteloszlásának megváltoztatása kettős lézerimpulzusokkal

Az 5.3 ábrán az egyszeres lézerimpulzussal létrehozott minta felületéről készített SEM felvétel látható, tőle jobbra pedig a részecskék eloszlása.



**5.3 ábra:** Egyszeres,  $I_{620\text{ nm}} = 0,77 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  intenzitású lézerimpulzussal Si felületére leválasztott nanorészecskékről készült SEM felvétel (nagyítás 20 000 x) és a felvételeken látható nanorészecskék méreteloszlása.

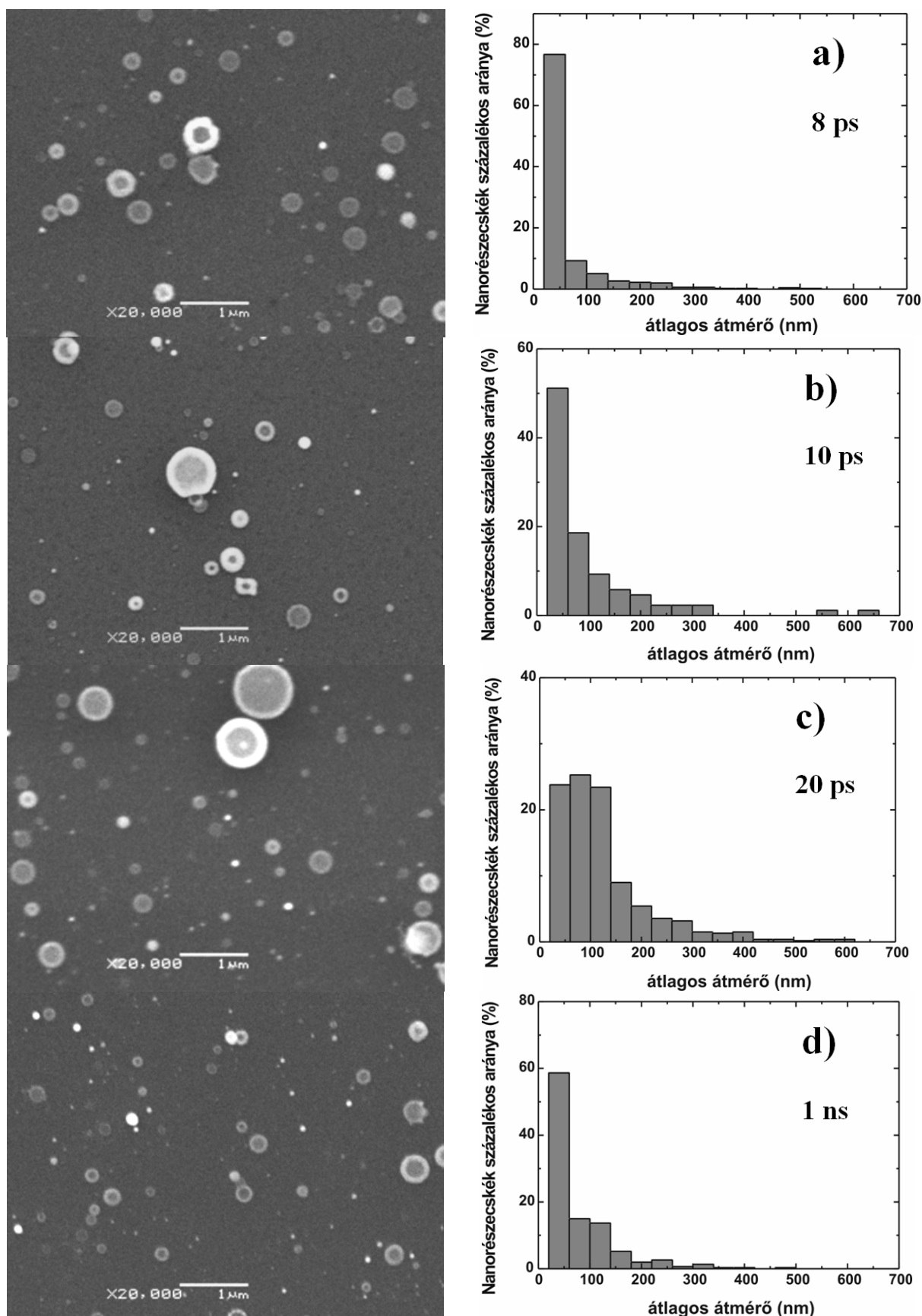
Az eloszlásnál a korábbiakhoz hasonlóan az egyes átmérő tartományokba tartozó részecskepopuláció teljes populációból való, százalékban kifejezett részesedését tüntettem fel. A részecskék többnyire körszimmetrikus alakot vesznek fel a hordozón, ugyanakkor gyűrűszerű, illetve megfolyt alakzatok is megfigyelhetők. Az eloszlás hasonló az 5.1/b és c ábrán bemutatott eloszláshoz, ebben az esetben is a megfigyelt részecskék populációjának monoton csökkenése figyelhető meg a részecskeméret növekedésével. A Si hordozó felületén megfigyelt összes részecskének közel 80 %-a 60 nm-nél kisebb átmérővel jellemezhető. A felvételek alapján a nanorészecskék átlagos átmérője 56,9 nm volt.

A kettős impulzusok esetén két karakterisztikus időtartományból választottam ki az alkalmazott időkézés értékeket:

- Az első ilyen tartomány a kis időkézések tartománya, amikor az első impulzus hatására - a reflexiómérés tanúsága szerint (lásd 3.1 fejezet) - elektronok távoznak el a felületből. Az elektronok kilépésének számos következménye van: az elektronfelhő leárnyékolhatja a felületet a második impulzus számára, illetve ha a második impulzus eléri azt, akkor egy erősen töltött, gerjesztett, így nem egyensúlyi állapotban lévő anyaggal hat kölcsön. Ha jelentősebb elektron kibocsátás nem is játszódik le az első impulzus hatására, a második impulzus kis időkézések esetén egy komplex rendszert lát. Ebben a rendszerben a két hőmérséklet modellben ismertetett (1. fejezet) elektron és rács alrendszer különböző hőmérséklettel rendelkezik, és még nem alakult ki közöttük a termikus egyensúly. Ekkor a késleltetett impulzus tovább fűtheti az elektron alrendszert, amely intenzívebb energiabecsatolást eredményezhet a rács alrendszerbe, megnövelve annak hőmérsékletét. Ennek eredményeképpen az ablált anyag tulajdonságai is megváltoznak.

- A második időkézés tartomány esetén a nanorészecskék már kiléptek a céltárgy anyagából. Ekkor a második impulzus vagy kölcsön hat a nanorészecske populációval, vagy eléri a céltárgy felületét az ablációs felhő mérsékelt árnyékolása következtében (az ablációs felhő már jelentősen kitágult, így sűrűsége csökkent).

A fenti két gondolatsor indukálta az időkézések megválasztását. A kettős lézerimpulzusok közötti időkézés hatásának szemléltetéséhez az 5.4 ábrán összefoglaltam az eltérő  $\Delta t$  időkézésekhez tartozó mintákat jellemző felvételeket és méreteloszlásokat.



**5.4 ábra:** Kétszeres,  $I_{620 \text{ nm}} = 0,77 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  intenzitású lézerimpulzusokkal Si felületére leválasztott nanorészecskékről készült SEM felvételek (nagyítás 20 000 x) és a felvételeken látható nanorészecskék méreteloszlása. Az időközés az impulzusok között: a) 8 ps , b) 10 ps, c) 20 ps és d) 1 ns volt.

Az 5.4 ábrán a 8 ps időkéssel kezdtem az eloszlások bemutatását, mivel a 2 ps-os időkéssel megfelelő eloszlás szinte teljesen megegyezett a 8 ps esettel. 2 ps időkéseknél a nanorészecskék átlagos átmérője  $56 \text{ nm} \pm 2,7 \text{ nm}$  volt, míg 8 ps-nál  $58,9 \pm 3 \text{ nm}$  (5.2 táblázat D2 és D3 minta). Az eloszlás továbbra is csökken az átmérő növekedésével. Az eloszlásgörbék a kétimpulzusos kísérleteknél sem illeszthetők log-normális függvényvel.

Az 5.4/b grafikonon 10 ps időkésestől tartozó eloszlás már eltér a korábbiaktól. A 60 nm-nél kisebb átmérőjű nanorészecskék száma csökkent, ugyanakkor emelkedett a néhány száz nm-es részecskék populációja. Az átlagos átmérő ekkor  $105 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$  volt. Az időkése további növelésével drasztikus változást tapasztaltam az eloszlásban.  $\Delta t = 20 \text{ ps}$  időkéseknél az eloszlás monoton csökkenése megszűnt. A 60 nm-nél kisebb átmérőjű részecskék jelenléte ugrásszerűen lecsökkent és közel megegyezővé vált a 60-140 nm átmérőjű tartományba tartozó részecskék százalékos arányával. Az átlagos átmérő  $127 \text{ nm} \pm 4,9 \text{ nm}$ -re emelkedett. Ezeknél az időkéseknél az elektronmikroszkópos képeken kiterjedt, többnyire gyűrűs alakzatokat tapasztaltam.

1 ns időkése esetén az eloszlásgörbe keskenyebb, mint a 20 ps időkéseknél. Az eloszlás alakja közel áll az egyszeres impulzusoknál látottakhoz, ugyanakkor a részecskék átlagos átmérője annál sokkal nagyobb,  $75,8 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$  (5.2 táblázat).

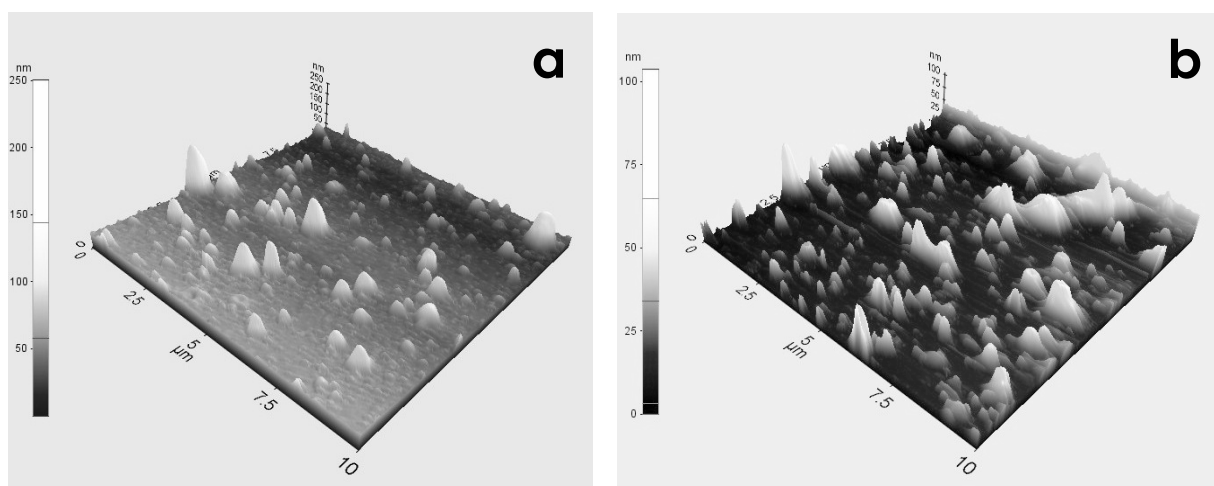
Minta	$\Delta t$	$I_{620 \text{ nm}}$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	A lézerimpulzusok száma	nanorészecskék átlagos átmérője (nm)
D1	1 kar	$0,77 \times 10^{13}$	2400	$56,9 \pm 3$
D2	2 ps	2 x $0,77 \times 10^{13}$	1200	$56 \pm 2,7$
D3	8 ps		1200	$58,9 \pm 3$
D4	10 ps		1200	$105 \pm 14$
D5	20 ps		1200	$127 \pm 4,9$
D6	1 ns		1200	$75,8 \pm 4$

**5.2 táblázat:** Dupla lézerimpulzusok alkalmazásával Si felületére leválasztott réz nanorészecskék tulajdonságai

#### 5.1.4 Cu részecskék méreteloszlás változásának értelmezése

Az Si hordozó felületéről készített elektronmikroszkópos felvételeken a nanorészecskék alakja egyaránt lehet körszimmetrikus és megfolyt (3.5, 5.1, 5.3 és 5.4

ábrák). Atomi erő mikroszkópos mérések bizonyították (5.2 és 5.5 ábra), hogy a kiterjedt nanorészecskék összelapított formával jellemezhetők a Si felületén, míg a kisebb átmérőjűek közel gömb szimmetrikusak függetlenül attól, hogy egyszeres vagy kétszeres impulzusok hozták e létre az ablációs felhőt. Az 5.2/b ábra felvételén megfigyelhető, hogy a kiterjedt nanorészecskék közepe krátterszerűen behorpadt, és ezzel egy időben a részecskék pereme - néhol - koronaszerű alakzatot vett fel. Az előbbi alakzat a SEM képeken úgy jelenik meg, mint gyűrűszerű részecskék (5.1, 5.3, 5.4 ábrák), míg az utóbbi pontosan a korona felülnézeti képe (például az 5.1/c ábra közepén).



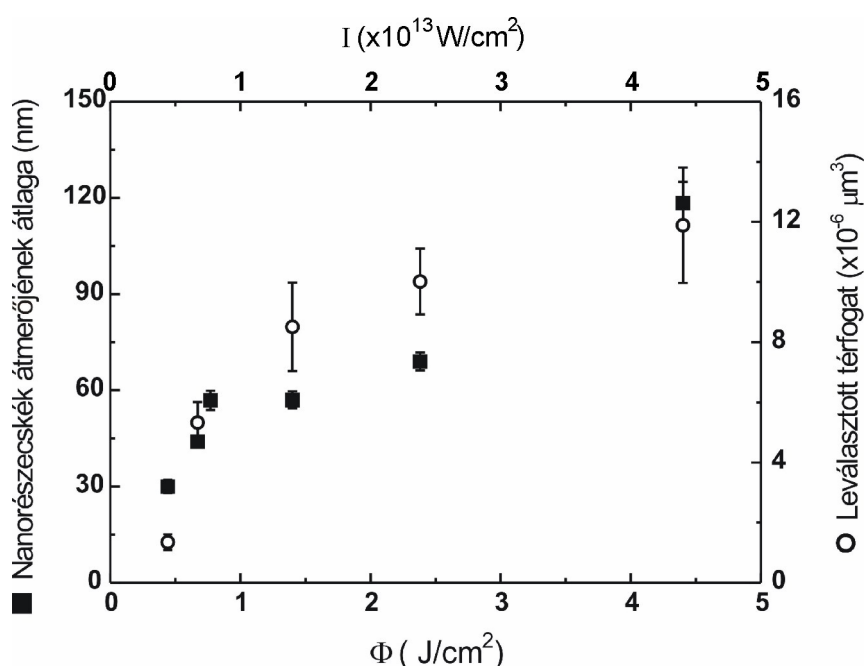
**5.5 ábra:** Kétszeres,  $I_{620\text{ nm}} = 0,77 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  intenzitású lézerimpulzusokkal ablált (a két nyaláb intenzitása tehát ennek kétszerese), és Si hordozó felületére lecsapatott nanorészecskékről készített atomi erő mikroszkópos felvételek. Az időközés az impulzusok között a)  $\Delta t = 10 \text{ ps}$  és b)  $\Delta t = 1 \text{ ns}$  volt.

Lanotte [116] publikációjában nikkel céltárgy esetén vizsgálta a nanorészecskéket, és hasonló alakzatokat figyelt meg a hordozó felületén. A fém céltárgy femtoszekundumos lézerekkel történő abláció esetén a nanorészecskék alakbeli deformálódását a részecskék repülése után a hordozóval történő kölcsönhatásukkal magyarázta. Értelmezése szerint, a részecskék nagy sebességgel, folyadékfázisban érik el a hordozó felületét. A hordozóval való kölcsönhatásuk idején hőmérsékletük meghaladja a fém olvadáspontját (kb.  $1000^\circ\text{C}$ ). Becsapódáskor, a részecskékre a hordozó felületére merőlegesen erős nyomóerő hat, amely kialakítja a jellegzetes formákat.

Ez a modell alkalmazható az általam bemutatott kísérleteknél is. Az ablációs felhő in-situ vizsgálata (3.1 fejezet), az ablációs kráterek szerkezete (4.1/c és d ábra), illetve a kifröccsent, megfolyt réz nanorészecskék alapján a részecskék folyadék fázisban távoznak

a céltárgy felületéből és érik el a hordozó felületét. A részecskék a becsapódást követően gyorsan lehűlnek, így alakjukat megtartva befagynak. Mivel az ütközéskor a részecskék ható nyomóerő függ azok tömegétől és sebességétől, nem meglepő, hogy a kisebb részecskékre kisebb erő hat, így azok alakja jobban megközelíti a gömbformát.

A mikroszkópos képek alapján a nanorészecskék alakbeli tulajdonságai függetlennek mondhatók az alkalmazott lézernyaláb intenzitásától (3.5, 5.1 és 5.4 ábrák) az alkalmazott  $0,4-4,4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  intenzitástartományban. A kettős impulzusok esetén sem figyelhető meg jelentős változás a részecskék formájában (5.5 ábra). Ugyanez nem mondható el a részecskék méretbeli eloszlásáról, illetve átlagos átmérőjéről.



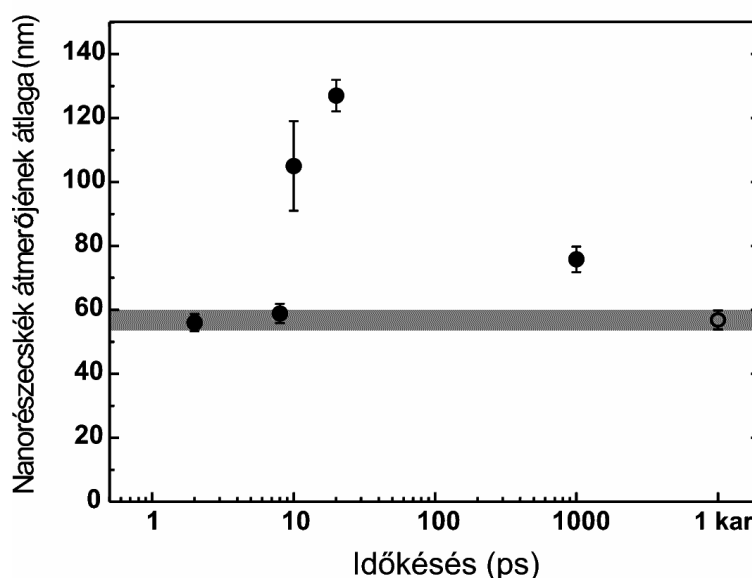
**5.6 ábra:** A Si hordozó felületére lecsapatott réz nanorészecskék átmérőjének átlaga, illetve a leválasztott anyag becsült térfogata lézerimpulzusonként a hordozó  $1 \mu\text{m}^2$ -es területén a lézernyaláb energiasűrűségének ( $\Phi$ ) és intenzitásának ( $I$ ) a függvényében.

Az atomi erő mikroszkópos vizsgálatok lehetővé teszik a nanorészecskék térbeli méreteinek és térfogatának meghatározását. Az 5.6 ábra a nanorészecskék - SEM képek kiértékelésével kapott - átlagos átmérőjének energiasűrűségtől való függését mutatja. Mivel a nanorészecskék deformálódnak a hordozó felületén azok tényleges átmérője módosul a becsapódáskor (5.4/a ábra). Annak érdekében, hogy megállapítsam mennyire reprezentatív az átlagos átmérő a lézerimpulzus energiasűrűségének részecskékre gyakorolt hatása szempontjából, összevettem a részecskék átmérőjének és a teljes (AFM mérések



alapján meghatározott) leválasztott anyagmennyiségnek az energiasűrűségtől (intenzitástól) való függését. Az 5.6 ábra alapján a részecskék átmérője és a térfogata is monoton növekszik a nyaláb energiasűrűségével. Mivel a két mennyiség tendenciája megegyezik, az átlagos átmérővel jól jellemezhető a hatás.

Az 5.1 és 5.3 ábrákon jól látható, hogy a részecskék populációja hasonló módon változik az átmérő függvényében eltérő intenzitású lézerimpulzusok alkalmazásakor. Valamennyi grafikonon az átmérő növekedésével csökken a megfigyelhető részecskék száma. Ilyen típusú eloszlást már korábban is tapasztaltak réz nanorészecskék tanulmányozásánál. Noël és szerzőtársai [117] Ti-zafír lézerrel keltett, 800 nm hullámhosszú, 100 fs impulzusidejű lézerimpulzusokkal réz céltárgyat abláltak. Az impulzusok energiasűrűsége maximálisan  $5 \text{ J/cm}^2$  volt. A nanorészecskék legnagyobb száma itt elsősorban 20 nm alatti tartományba esett, ugyanakkor a csökkenés itt is exponenciális jellegű. A bekövetkező nagyszámú, a részecskék aprózódásával járó ütközésekkel magyarázták a nanorészecskék eloszlását.



**5.7 ábra:** A Si hordozó felületére lecsapatott réz nanorészecskék átmérőjének átlaga a lézerimpulzusok közötti időközés a függvényében. A szürke sáv az egyszeres (1 kar a Michelson-interferométerben) lézerimpulzushoz tartozó mérési eredményt tükrözi.

Kettős lézerimpulzusok alkalmazása esetén a nanorészecskék eloszlása 20 ps időközésig hasonló alakot mutat, mint az egyszeres impulzusoknál, de már 10 ps-nál is módosul a 60 nm-nél kisebb részecskék aránya az ablációs felhőben (5.4 ábra). Korábban az ablációs felhő vizsgálatánál azt tapasztaltam (3.4/c ábra), hogy  $\Phi=0,67 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségű impulzusokkal történő ablációnál a céltárgyból kilépő elektronok megnövelik a céltárgy reflexióját. Ekkor a reflexiónak 7-20 ps tartományban volt

maximuma az ablációt követően (figyelembe vettem a statisztikus hibát is a tartomány meghatározásánál). Az elektronfelhő leárnýékolta a réz korong felületét, és a 310 nm hullámhosszú második impulzus visszaverődött rajta. Az UV impulzus egyáltalán nem, vagy csak részben érte el a céltárgyat.

A 620 nm hullámhosszúságú, egyenként  $\Phi = 0,77 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségű ( $I=0,77 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$  intenzitású) kettős impulzusok esetén ugyanez a jelenség játszódott le. A kialakult elektronfelhő 8 ps-ig leárnýékolta a réz céltárgy felületét. Ezt bizonyítja, hogy a nanorészecskék átlagos átmérője 2ps és 8 ps időközés esetén ugyanabba a tartományba esik, mint az egyszeres lézerimpulzusoknál (5.7 ábra), és az eloszlásgörbe is hasonló. 10 ps időközés felett az elektronfelhő elkezdett átlátszóvá válni a második impulzus számára, és a céltárgyat - részben vagy teljesen – már eléri a második impulzus és elnyelődik abban. Az újabb energiaadag magasabb hőmérsékletre fűtötte fel az anyagot. A méreteloszlás módosulása alátámasztja ezt az elképzelést. Az 5.6 ábra alapján a nagyobb energia abszorpciójának hatásaként nagyobb átmérőjű részecskék keletkeztek. Ez az 5.4/b és 5.7 ábra tanúsága szerint teljesült 10 ps időközésnél, hiszen az eloszlás a nagyobb részecskék felé tolódott el és az átlagos átmérő drasztikusan megnőtt. 20 ps időközésnél a részecskék átlagos átmérője tovább növekedett, amely azt jelenti (5.6 ábra alapján), hogy a második impulzus energiájából több nyelődött el a céltárgyban. A részecskék átlagos átmérőjének a nagysága ekkor megfelel  $\Phi = 4,4 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségű lézerimpulzusokkal történő ablációnak.

Ez azt jelenti, hogy a kettős impulzusok alkalmazásakor az energia hatékonyabban csatolódott be a céltárgy anyagába.  $\Delta t = 1 \text{ ns}$  időközés esetén a részecske méreteloszlása ismét az egyszeres impulzusoknál tapasztaltakhoz hasonlít. Ugyanakkor a 60 nm-nél kisebb részecskék populációja a teljes részecskeseregnek csupán ~60 %-át teszi ki. Az ablációs felhő vizsgálatából meghatároztam, hogy ebben az időközés tartományban a céltárgy felületének közelében lévő nanorészecskék száma nagy (3.4/c ábra). A 3.1 fejezetben bemutattam, hogy az időközeltetett, második lézerimpulzussal való kölcsönhatás következtében a nanorészecskék fragmentációja következhet be. Ennek alapján az feltételezhető, hogy a második 620 nm hullámhosszú impulzus kölcsönhatott a nanorészecskékkal, és azok fragmentációját idézte elő, amely végül megváltoztatta a méreteloszlást. A kölcsönhatás során a kis mérettartományba eső részecskék el is párologhatnak (esetleg nem detektálhatók az elektronmikroszkóppal), ezzel kialakulhat a maximummal rendelkező méreteloszlás görbe.

Ezeknek a kísérleteknek az összefoglalásaként elmondható, hogy a dupla, femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával az impulzus energiájának céltárgyba történő becsatolása vezérelhető az impulzusok közötti időközés megválasztásával. Emellett a nanorészecskék méreteloszlása és átlagos átmérője is hatékonyan módosítható a kettős lézerimpulzusokkal.

## 5.2 Kettős, femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával előállított gyémántszerű szénrétegek tulajdonságai

Az amorf és a gyémántszerű szén (diamond-like carbon, DLC) rétegek különleges tulajdonságaik révén nagy érdeklődésre tartanak számot. A rétegeket nagy elektromos ellenállás, extrém keménység jellemzi [117], továbbá a kémiai ellenállóak és optikailag átlátszóak is. Az impulzuslézeres rétegépítéssel (Pulsed Laser Deposition, PLD) történő előállításuk nagy múltra tekint vissza. Az így előállított rétegeket sikeresen alkalmazzák az elektronikában, sőt az orvostudományban is például csípőprotézisek bevonására [118]. A nanoszekundumos impulzusokat alkalmazó PLD eljárás során a legmagasabb  $sp^3$  tartalmú DLC filmek előállításánál a legfontosabb kísérleti paraméterek a lézerimpulzusok energiasűrűsége és hullámhossza. A rövid hullámhosszúságú nanoszekundumos lézerimpulzusok szén céltárgyra vonatkozóan rövid optikai behatolási mélységgel és nagy energiasűrűséggel jellemezhetők, amelyek következtében nagy kinetikus energiával rendelkező plazma összetevők, atomok és ionok keletkeznek. A nagy energiájú plazma összetevők elősegítik az  $sp^3$  kötések kialakulását az  $sp^2$  kötésekkel szemben [117, 119]. Meg kell jegyezni azonban, hogy az alkalmazott impulzusok energiasűrűségének növelésével jelentősen megnövekszik a nagyobb méretű részecskék mennyisége az ablációs felhőben, amely már a film homogenitását lerontja [7].

Az ultrarövid lézerimpulzusokat alkalmazó PLD eljárás intenzíven fejlődő kutatási terület (uPLD néven is ismert), hiszen a nagy intenzitású fs-os impulzusokat alkalmazva - a ns-os impulzusokhoz viszonyítva - nagyobb energiájú részecskéket kelthetünk a plazmában. A  $10^{13}$ - $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> intenzitású femtoszekundumos impulzusok nagy energiájú részecskéket hoznak létre, amelyek a réteget részben tovább építik, részben pedig a felületet porlasztják [1. fejezet]. Az amorf szén, illetve gyémántszerű szén rétegek esetén a réteg felfűtésével akár grafitizációt is előidézhetnek.

Ennek figyelembevételével az épített réteg gyémántszerű jellegét úgy optimalizálhatjuk, hogy csökkentjük a femtoszekundumos impulzusok energiáját. Számos lehetőség nyílik a lézerintenzitás redukálására, figyelembe véve, hogy az impulzus energiáját - amely meghatározza az ablációs és rétegépítési sebességet - a legmagasabb szinten célszerű tartani. Egy kézenfekvő megoldási lehetőség, hogy a lézer által a céltárgyon megvilágított felület nagyságának növelése. Emellett az időben, térben módosított impulzusok is - ahogy

azt már korábbi munkákban, felületek kétszeres illetve háromszoros impulzusokkal való tisztításakor bemutatták – ígéretes perspektívát nyújtanak [62, 90, 120].

A kísérletek során üvegszerű szén céltárgy lézeres ablációjával DLC vékonyrétegeket építettem. A DLC rétegek szerkezeti, és felületi jellegzetességeit kettős lézerimpulzusok közötti időkésés és a céltárgyon megvilágított felület függvényében vizsgáltam. Mind a két típusú kísérletsorozatot KrF lézer dupla impulzusaival és Ti-zafír kettős lézerimpulzusaival is elvégeztem.

### 5.2.1 Kísérleti leírás

A kísérleteket klasszikus PLD rendszerben kiviteleztem, azonban az általánosan alkalmazott egyes impulzusok helyett kettős impulzusokkal világítottam meg a céltárgyat. Az alapvető lézer- és rétegépítési paramétereket az 1. táblázatban foglaltam össze. Két, különböző típusú ultrarövid impulzusú lézert használtam fényforrásként. Egyrészt egy 500 fs impulzushosszú, frekvenciakétszerezett festéklézeren alapuló KrF excimer lézert használtam. Másrészt egy Ti-zafír oszcillátor – erősítő rendszertől származó impulzusokkal hajtottam végre a PLD kísérleteket. Az impulzusenergia fluktuáció 10 %-nál kevesebb volt a kísérletek alatt. A dupla impulzusokat egy Michelson-interferométerben állítottam elő (az általános leírást a 2. fejezetben adtam meg).

Lézerforrás	Ti-zafír lézer	KrF lézer
hullámhossz (nm)	248	800
impulzushossz (fs)	180	500
ismétlési frekvencia (Hz)	1000	5
a nyaláb intenzitása ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$3,4 - 6,7 \times 10^{12}$	$7,4 - 20 \times 10^{12}$
impulzusok száma	100 000	10 000
céltárgy	üvegszerű szén (Sigradur)	
hordozó	Si (111) lemez	
céltárgy-hordozó távolság (cm)	4	
nyomás a vákuumkamrában (Pa)	$10^{-3}$	

**5.2 táblázat:** Kísérleti paraméterek femtoszekundumos PLD leválasztásnál

A lézernyalábot egy 25 cm fókusztávolságú kvarc lencsével 45°-os beesési szög alatt egy Sigradur üvegszerű szén céltárgy felületére, illetve a felület alá (mögé) fókuszáltam. A

lencse és a céltárgy közötti távolság változtatásával módosítottam a megvilágított terület méretét.

A céltárgyat az szilícium hordozóval párhuzamosan helyeztem el a PLD kamrában. A céltárgyat a kísérletek alatt egy motor forgatta, hogy az abláció során mély ablációs kráterek ne keletkezzenek az üvegszerű szén korongban.

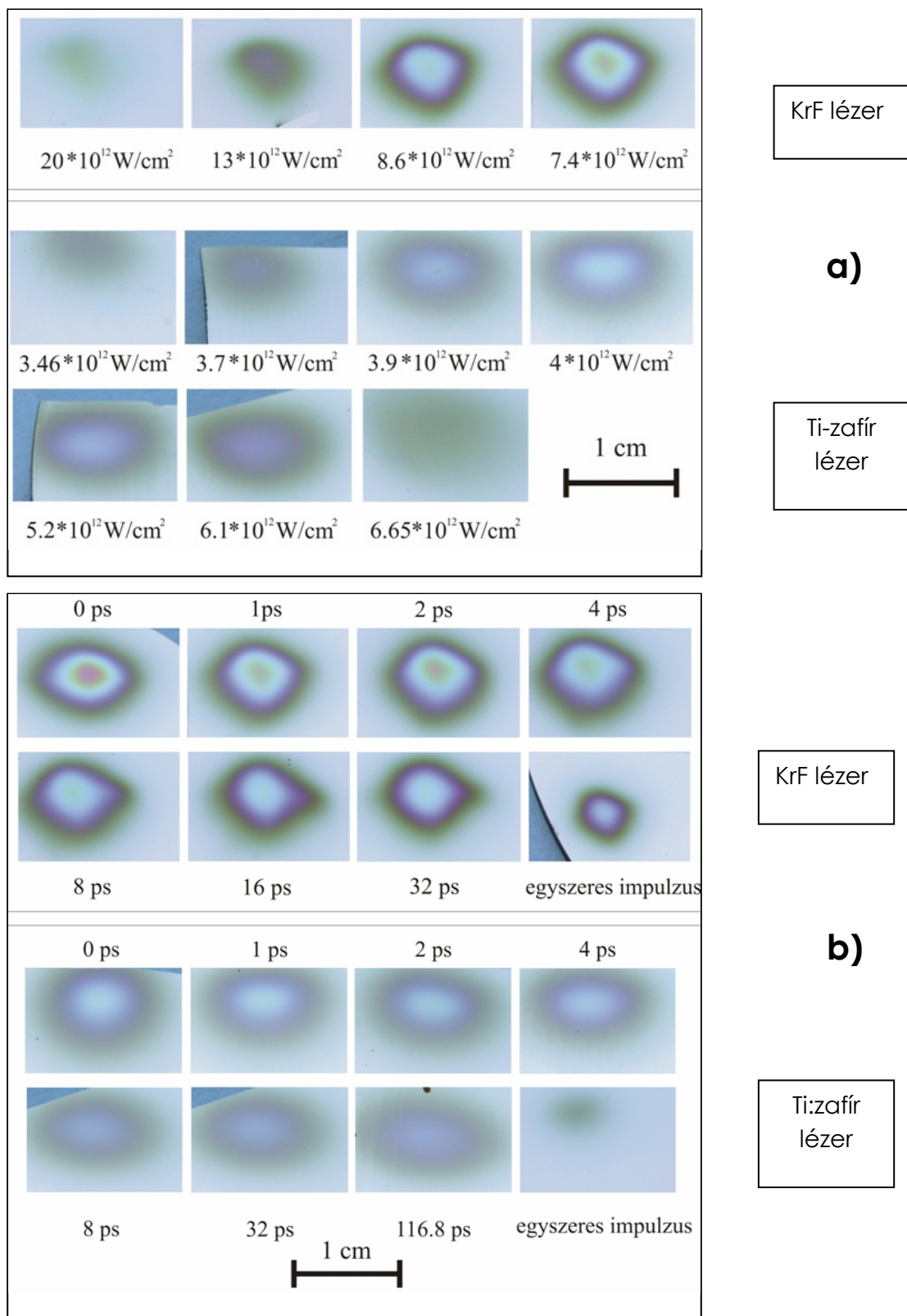
A létrehozott vékonyréteg felületi tulajdonságait optikai mikroszkóppal és atomi erő mikroszkóppal (1.fejezet: AFM) vizsgáltam. Az optikai jellemzőkről a spektroszkópiai ellipszometria adott információt a 245-1000 nm-es hullámhossztartományban történt mérések alapján. Az ellipszometriai adatokból a réteg vastagságára is következtethetünk. Raman-spektroszkópiai mérésekből a filmek szerkezeti tulajdonságait igyekeztem felderíteni.

### **5.2.2 Mikroszkópiai eredmények**

Az 5.6 ábrán a mintákról készült felvételek láthatók mind a lézerfolt nagysága (a), mind pedig az impulzusok közötti időközések függvényében. A filmekben megfigyelhető sötét színhatás, illetve az interferenciagyűrűk a réteg vastagságának inhomogenitására engednek következtetni.

Az üvegszerű szén felületén a lézerfoltok alakja eltérő a KrF és a Ti-zafir lézer esetén, amely hatással van az épített réteg alakjára is. A PLD filmek alakja főleg elliptikus, de a fókuszálatlan KrF lézernyalábnál az alak inkább rombuszszerű.

A filmek felületi jellemzőit AFM-mel és optikai mikroszkóppal határoztam meg. Az atomi erő mikroszkóppal  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  nagyságú területeket tanulmányoztam. A rétegek felszíne sima, a berendezéshez tartozó PSI program által számolt felületi érdesség 1-3 nm tartományba esett. Ez megegyezett a spektroszkópiai ellipszometriai mérések során tapasztalt érdesség tartományokkal. Az optikai mikroszkópos felvételek azt mutatták, hogy néhány mikrométeres részecskék, fragmentumok jelen vannak a mintákon, amely a PLD eljárás egy általános jellemzője.



**5.6 ábra:** A PLD minták (a) a céltárgyon megvilágított terület és a (b) dupla impulzusok közötti időközés függvényében. A lézerimpulzusok a minták mellett feltüntetett lézerrendszerektől származtak.

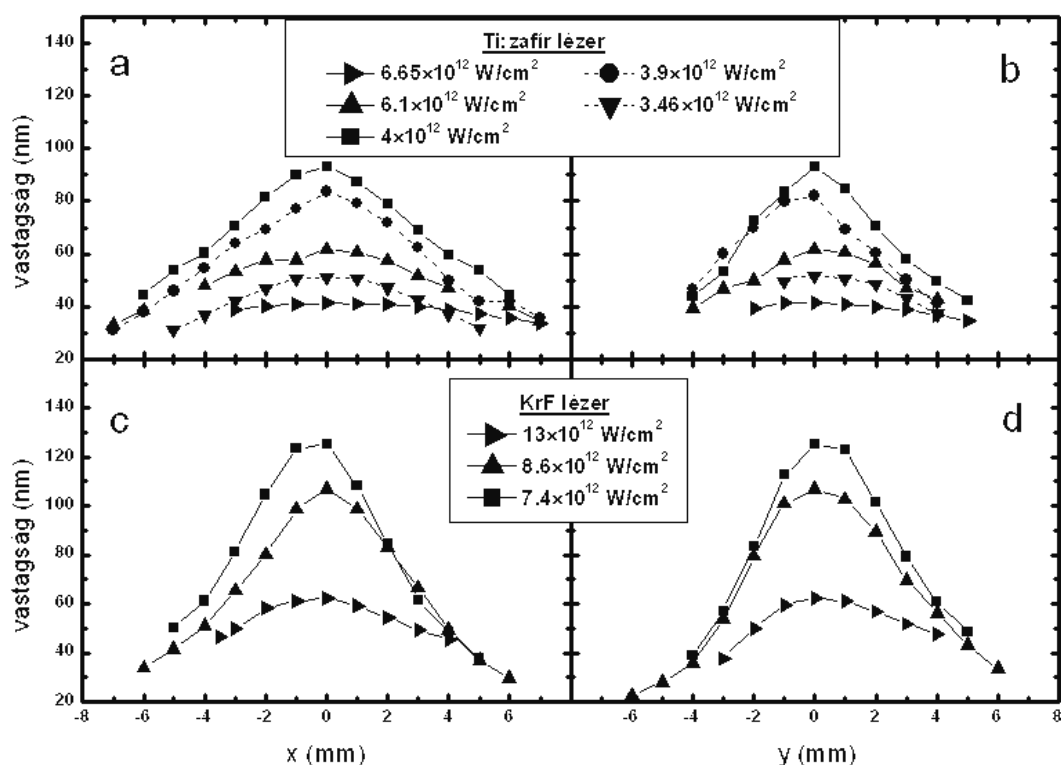
### 5.2.3 A minták tulajdonságai a megvilágított felület nagyságának függvényében

A lézerimpulzusok intenzitását (teljesítménysűrűségét) kétféle módon lehet megváltoztatni: vagy az impulzusok energiáját, vagy a megvilágított felület nagyságát változtatjuk, miközben az impulzus időtartama az ablált felszínen állandó marad. A transzmissziós szűrők (attenuátorok), alkalmazásával nem módosul a lézer intenzitás eloszlása a céltárgy felületén, ugyanakkor a réteg leválasztási sebesség csökken a kisebb energiáknál. Ezzel ellentétben, ha a lézer energiáját állandó értéken tartjuk, de a megvilágított területet a fókuszáló lencse pozíciójának állításával változtatjuk, akkor mind a lézernyaláb intenzitása, mind pedig az ablált terület geometriája módosul.

Az 5.6/a és az 5.7 ábrán megfigyelhető, a fókuszáló lencse helyzetének változásával az anyagi felhő eloszlása, és ennek következtében a filmek vastagságeloszlása is megváltozott. A kísérletek során az időkézés a dupla impulzusok között 1 ps volt, annak érdekében, hogy a Michelson-interferométerben a 0 ps-os időkézés esetén fellépő interferenciát, és így az energia fluktuációt elkerüljük.

A filmek vastagságát ellipszometriai mérésekből határoztam meg az ellipszis alakú leválasztott rétegek hosszabb (x) és rövidebb tengelye mentén (y). A Ti-zafir lézerrel készült minták esetén a mérési eredmények illesztéséhez alkalmazott  $\Delta$  és  $\Psi$  ellipszometriai függvényekre (ld. 2. fejezet) egy egyszerű modell szerkezet jól alkalmazható volt. Ebben a modellben a rétegek Si szubsztrátból, természetes szilícium-oxid rétegből, az amorf szén rétegből, illetve a felületi érdességből épültek fel. A szendvics szerkezet megfigyelhető az 5.8/a ábrán. A szén rétegek optikai paramétereinek leírásához Tauc-Lorentz oszcillátor modellt, a felületi érdesség leírására pedig Bruggeman típusú effektív közeg közelítést alkalmaztam, amely feltételezi, hogy a felületi réteg egyenlő mennyiségben szenet és üreges tartományokat tartalmaz.





**5.7 ábra:** Ti-zafir (a és b), illetve KrF excimer lézerrel (c és d) előállított PLD vékonyrétegek vastagságeloszlása. A filmek elliptikus eloszlását a hosszabb, és a rövidebb tengelyük mentén mértem. Az intenzitások változása a megvilágított felület nagyságának módosulásából ered. A mérési pontokat összekötő vonalak a tendenciát mutatják csupán, így nincs fizikai jelentésük.

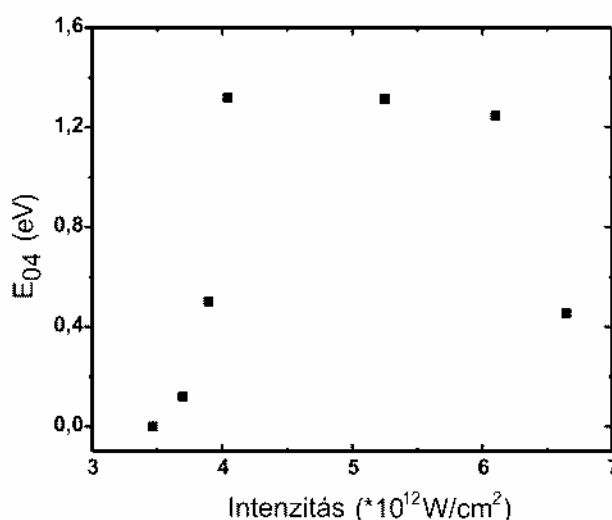
3 Felületi érdesség	Bruggeman közelítés (üreg + szén)
2 Leválasztott réteg	Tauc-Lorentz oszcillátor modell
1 SiO <sub>2</sub>	W.A.S.E. adatbázis
0 Szilícium 1 mm	

3 Felületi érdesség	Bruggeman közelítés (üreg + szén)
2 Leválasztott réteg	Tauc-Lorentz oszcillátor modell
1 <b>Átmeneti réteg</b>	Bruggeman közelítés ( <b>Si + szén</b> )
0 Szilícium 1 mm	W.A.S.E. adatbázis

**5.8 ábra:** a) Ti-zafir, illetve b) KrF excimer lézerrel előállított rétegeken mért ellipszométeres adatok illesztésénél alkalmazott modell szerkezetek.

A KrF lézerrel előállított rétegek esetén, elsősorban a nagy intenzitású impulzusok alkalmazásánál, a mért ellipszometriai függvényeket nem lehetett megfelelő pontossággal illeszteni a korábbi modellrendszerrel. Amikor a szilícium-oxid réteget egy olyan átmeneti réteg helyettesítette, amely szilícium és szén keverékéből állt, meglepően alacsony MSE (négyzetes hiba átlaga, mean square error) értékeket értem el (5.8/b ábra). Meg kell jegyeznünk, hogy a nagy intenzitás hatására nemcsak a szubsztrát anyagának, illetve a felületére leválasztott rétegnek a keveredése válik jelentőssé, hanem ezzel párhuzamosan a felületi érdesség értékei is megnövekednek, elérhetik a kompakt szén réteg vastagságát. Ezek az effektusok kapcsolatban lehetnek a megnövekedett lézerintenzitások következtében létrejövő nagy energiájú plazma összetevők kialakulásával, amelyek az anyagleválasztás kezdeti szakaszában bejutnak a hordozó anyagába (1. fejezet). A később kialakuló, kisebb energiájú és felületre is később érkező részecskék hatására a réteg felületi tartományban növekszik tovább, illetve a nagyobb fragmentumok „befröcskölik” a felületet, ezzel jelentős érdesség növekedést okoznak.



**5.9 ábra:** Ti-zafir lézerrel létrehozott vékonyrétegek optikai sávszélessége a lézerintenzitás függvényében

Az 5.7 ábrán az effektív vastagságértékeket tüntettem fel, amelynél a szén film teljes vastagsága mellett a felületi érdesség és a köztes réteg vastagságának felét vettem figyelembe. A rétegek közepének vastagsága nem monoton módon változik az intenzitás növekedésével; maximummal rendelkezik a Ti-zafir lézerrel készített minták esetén  $4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , KrF lézer esetén  $7,4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  intenzitású lézerimpulzus alkalmazásakor. A maximális rétegvastagságot tehát a fókuszáló lencse fókuszon kívüli pozíciójánál kaptam. Ezen intenzitásértékek felett a keresztirányú vastagságeloszlások kiszélesedése és a középponti vastagság csökkenése figyelhető meg. A lézerfény élesebb (kisebb tartományra kiterjedő) fókuszálása az ablált térfogatot csökkenti, miközben megnöveli az intenzitást, amelyek együttesen nagy nyomás-gradiensek kialakulásához vezetnek a plazmában az abláció kezdeti szakaszában. Ennek eredménye, hogy az előállított plazma tágulásának

szögeloszlása kiszélesedik, ahogyan a filmek vastagságprofilja is. Élesen fókuszált lézerfénynél azt tapasztaljuk, hogy a leválasztott filmek jelentősen vékonyabbak, amit okozhat mind a plazma szélesebb kiterjedése, mind pedig az a jelenség, hogy a nagy energiájú részecskék a filmek anyagát hatásosabban porlasztják (1. fejezet).

Az ellipszometriai mérésekből a filmek optikai tiltott sáv szélessége,  $E_{04}$  (az a foton energia, ahol az abszorpciós koefficiens értéke  $10^4$  1/cm) meghatározható volt. A gyémátnak az optikai tiltott sáv szélesség értéke magas (több mint 5 eV), míg a grafit, a félfémes jellegéből adódóan 0 eV-os optikai sáv szélességgel bír. Bizonyos megszorítások mellett a nagyobb optikai sáv szélesség értékek összefüggnek a magasabb  $sp^3$  tartalommal a DLC filmekben [86, 121]. Az 5.9 ábrán a Ti-zafir lézerrel létrehozott vékonyrétegek optikai sáv szélességét tüntettem fel a lézerintenzitás függvényében. Az optikai sáv szélesség maximummal rendelkezik a  $4 \cdot 10^{12}$  és  $6 \cdot 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> intenzitásértékek között, ami azt sugallja, hogy ennek az intenzitástartománynak az alkalmazásakor állíthatók elő a legmagasabb  $sp^3$  tartalommal rendelkező filmek. A KrF lézerrel létrehozott rétegek esetén nem tapasztaltam jelentős eltérést az optikai sáv szélesség értékekben ( $1,24 \text{ eV} < E_{04} < 1,38 \text{ eV}$ ) a vizsgált  $7 \cdot 10^{12} - 1,4 \cdot 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> intenzitástartományban. Meg kell jegyezni, hogy a leválasztott filmeknél azok legvastagabb részén vett adatokból számoltam csak a sáv szélesség értékeket.

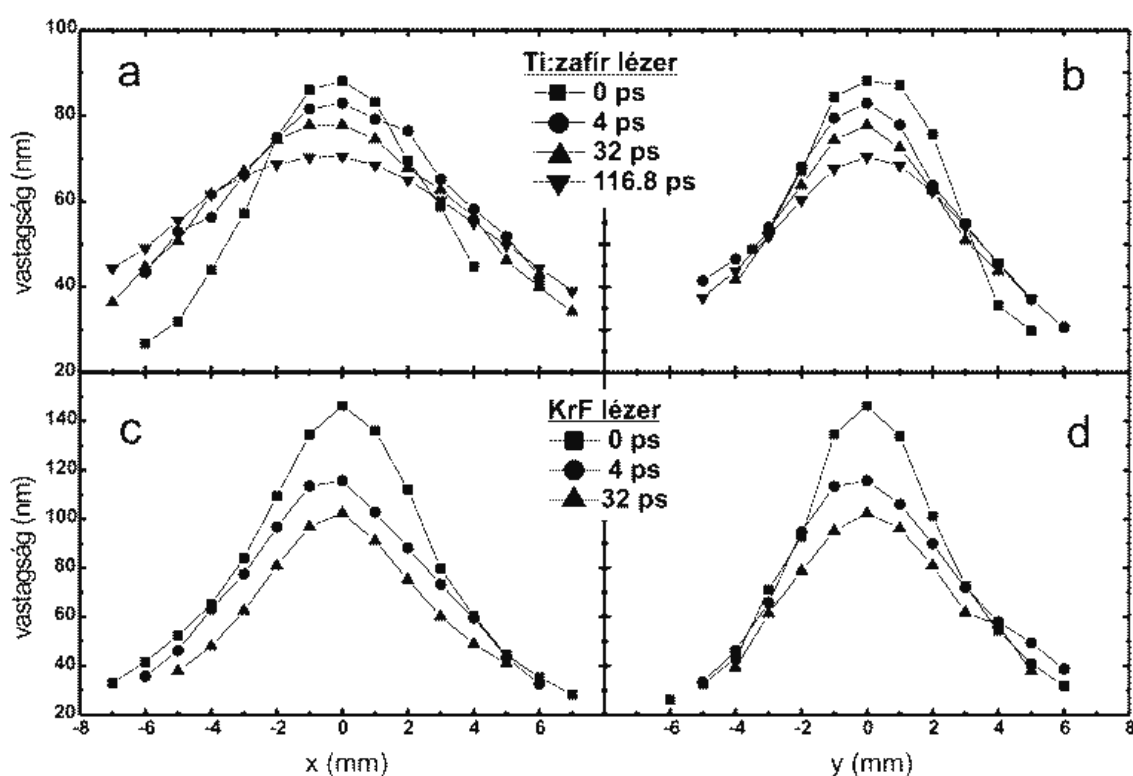
#### 5.2.4 A minták tulajdonságai az impulzusok közötti időkézés függvényében

A kísérletek második felében megvizsgáltam a dupla impulzusok közötti időkézés hatását a leválasztott vékonyréteg tulajdonságaira. Az alkalmazott intenzitásokat a korábbi kísérletek eredményei alapján választottam meg, azaz ahol a rétegépülési sebesség a legnagyobb volt, és a legmagasabb  $sp^3$  tartalmat feltételezhettem az optikai sáv szélesség értékekből. A Ti-zafir lézerimpulzus estében ez az érték megfelelt annak az intenzitásnak, amelyet a dupla lézerimpulzusokkal keltett ablációs felhő spektroszkópiai vizsgálatakor is alkalmaztam a 3.2 fejezetben.

A filmek jellemzésére szolgáló ellipszometria méréseket Raman-spektroszkópiai mérésekkel egészítettem ki. Az ellipszometria mérések a vastagságeloszlás és a vékonyrétegek középponti vastagságának jelentős megváltozását mutatták (5.10 ábra). Az időkézés növelésével a leválasztott réteg kiszélesedett mindkét tengely irányába, ugyanakkor a középponti vastagság lecsökkent. A vastagságeloszlás kiszélesedése arra utal, hogy az első impulzus ablálta a céltárgyat, míg a második impulzus az alakuló

ablációs felhővel hatott kölcsön. A második impulzus hatására az anyagi felhő összetevőinek a kinetikus energiája megnövekedett [62], aminek következtében a szóródásuk is jelentősebb lett. Ez maga után vonta, hogy az ablációs felhő nagyobb térszögben terjedt ki kettős impulzusok alkalmazása esetén, mint egyszeres lézerimpulzusoknál.

Ezt a megállapítást az Ti-zafír lézer által generált ablációs felhő spektroszkópai vizsgálata is alátámasztja, ugyanis a CI(477 nm) és CII(426,8 nm) spektrum vonalak intenzitása megváltozott a dupla impulzusok közötti időközés növekedésével.



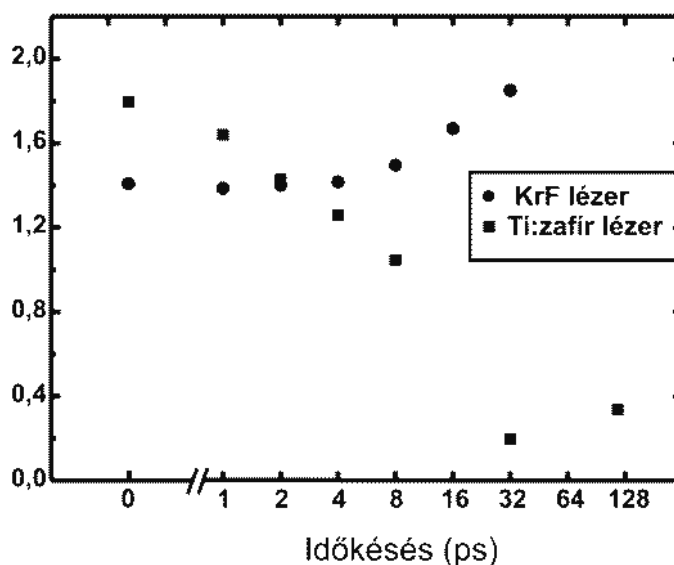
**5.10 ábra:** Ti-zafír (a és b), illetve KrF excimer lézerrel (c és d) előállított PLD vékonyrétegek vastagságeloszlása a kettős lézerimpulzusok közötti időközés függvényében.

Jelentős különbségek mutatkoztak a két lézerforrással leválasztott filmek optikai sávzélesség értékei között. A Ti-zafir lézerrel való rétegépítésnél a nagyobb időkésések esetén készített minták optikai sávzélesség értékei csökkennek, amely a grafitos jelleg felé való eltolódást jelez. Ezzel ellentétben a KrF lézerrel készített rétegeknél a filmek optikai sávzélessége növekedett az impulzusok közötti időkéséssel 1,4 eV - 1,85 eV tartományban. A különbségek okai nem teljesen

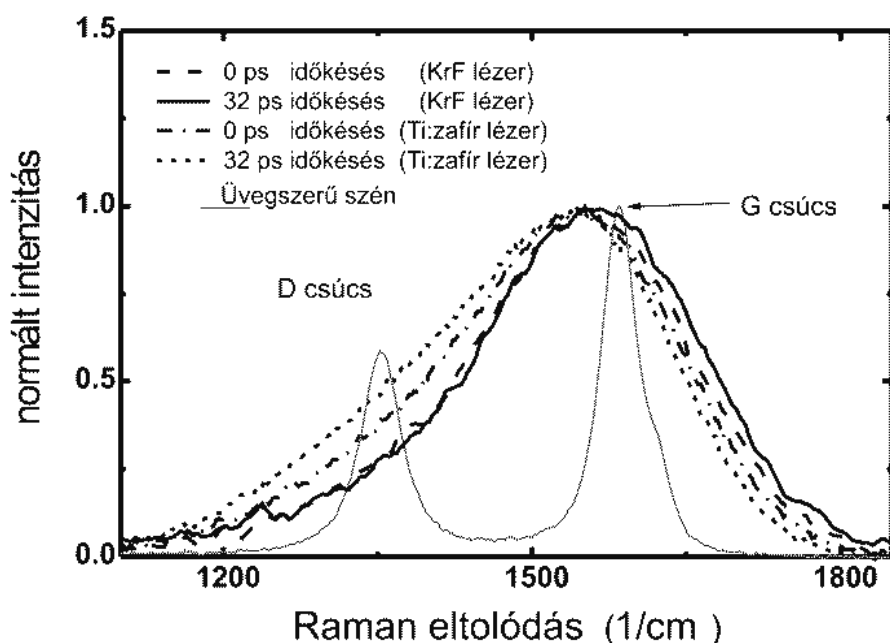
tisztázottak még, de összefüggésben lehet a lézerforrások eltérő tulajdonságaival, mint a nyaláb hullámhossza, az impulzusenergia, az impulzushossz, és a lézerfolt alakja.

A mikro-Raman spektrumokat a leválasztott rétegek középső területén, körülbelül 2  $\mu\text{m}$  átmérőjű területről vettem fel 514 nm gerjesztő hullámhosszon. Referenciaként az üvegszerű szén céltárgy spektrumát rögzítettem. Az 5.12 ábrán megfigyelhetők a jellemző D és G csúcsok 1353  $1/\text{cm}$  és 1585  $1/\text{cm}$  értékeknél (2. fejezet). Mindkét lézer esetén a különböző időkésésekhez tartozó vékonyrétegek Raman-spektruma 1100-2000  $1/\text{cm}$  tartományban széles sávval rendelkezik. Ezek a spektrumok nagyon hasonlóak, és összehasonlítva az amorf-szén filmek spektrumaival, lényegesen szimmetrikusabb alakot mutatnak [121]. A spektrumok közötti kis különbségek felderítése érdekében a Raman-spektrumokat normáltam, és két Gauss görbével illesztettem (G és D csúcsra). Az üvegszerű szén G csúcsának helye elcsúszott az 1585  $1/\text{cm}$  értéktől az 1558-1563  $1/\text{cm}$  tartományba, amely az  $\text{sp}^3$  kötések jelenlétét mutatja a filmben [7]. Továbbá a D csúcs az 1353  $1/\text{cm}$  hullámhossz értékről határozott felfelé irányuló eltolódást mutat. A D csúcs helye a mért spektrumokon 1403–1430  $1/\text{cm}$  hullámszám tartományba esik.

A KrF lézer segítségével leválasztott filmek esetén az időkésés változtatása nem eredményezett jelentős különbségeket a Raman-spektrumok alakjában, és a normált spektrumok összelapolódtak kis időkésések esetén. A legalacsonyabb intenzitás arány a D és G csúcsok között 32 ps időkésés esetén tapasztaltam.



**5.11 ábra:** Ti-zafir és KrF lézerrel létrehozott vékony-rétegek optikai sávzélessége a lézerimpulzusok közötti időkésés függvényében



**5.12 ábra:** A vékonyrétegek Raman-spektruma az impulzusok közötti időközés függvényében. A grafikonon mind a KrF, mind pedig a Ti-zafír lézerek segítségével előállított filmek szerepelnek. Az üvegszerű szén céltárgy Raman-spektruma is szerepel az ábrán (szürke, folytonos vonal).

A spektrum szimmetrikus alakja, a G csúcs jelentős eltolódása a kisebb hullámszámok felé, illetve az alacsony  $I_D/I_G$  arány azt mutatja, hogy a film szerkezete megfelel a tetraéderesen kötött amorf-szénnek (ta:C) [86]. A Ti-zafír lézerrel leválasztott filmek  $I_D/I_G$  aránya nagyobb a KrF lézeres minták intenzitásarányainál és az időközéssel növekszik, míg a KrF mintáknál az arány kissé csökken (5.3 táblázat). Ez a jelenség a filmekben megtalálható  $sp^2$  kötések mennyiségével, arányával van kapcsolatban. A Ti-zafír lézer esetén az időközés növekedésével az  $sp^2$  kötések aránya növekszik ezekben filmekben, míg ennek éppen az ellenkezője tapasztalható a KrF lézernél. Ez a megfigyelés megfelel az ellipszométeres mérések eredményeinek, ahol a nagyobb időközésekhez tartozó, Ti-zafír lézerrel létrehozott mintáknál a grafit optikai sáv szélességéhez közelebb álló értékeket kaptam (5.11 ábra). Így a minták jellemzői a grafit tulajdonságaihoz állnak közel.

lézer	Ti-zafír		KrF	
időközés (ps)	0	32	0	32
$I_D/I_G$ arány	0,51	0,72	0,28	0,24

**5.3 táblázat:** A D és G Raman csúcsok intenzitásának aránya az időközés függvényében az eltérő lézerek esetén.

### 5.2.5 Következtetések

Üvegszerű szén céltárgyból Si hordozó felületére lecsapatott réteg tulajdonságait tanulmányoztam eltérő lézerforrásoktól származó impulzusok alkalmazása esetén. Vizsgáltam a kialakult rétegek szerkezeti és optikai jellemzőit a nyaláb fókuszálásának, illetve kettős lézerimpulzusok esetén az impulzusok közötti időközés függvényében.

Az üvegszerű szén céltárgy választásának két nagyon fontos előnye volt a kísérleteknél:

- a kialakult réteg tulajdonságai érzékenyek az ablációs felhőt alkotó részek energiájára, illetve
- hogy a vékony filmek szerkezete jól jellemezhető az  $sp^3$ ,  $sp^2$  kötéseinek az arányával.

A vizsgálatok eredményeire alapozva a következőket állapítottam meg:

- A lézer paramétereinek, fókuszálásának helyes megválasztásával az üvegszerű szén céltárgyból Si hordozó felületére lecsapatott réteg tulajdonságai, mint a vastagsága, az optikai sáv szélessége kontrollálható módon változtatható.
- A kettős impulzusok esetében is a késleltetés hatása a rétegek szerkezetének és optikai tulajdonságának mérésével tanulmányozható volt.
- A rétegek PLD konfigurációban történő leválasztásával információt kaptam az ablációs felhő kiterjedéséről, pontosabban a terjedés szögeloszlásáról a rétegek vastagságeloszlásán keresztül.
- A rétegleválasztás sebessége a lézernyaláb fókuszon kívüli pozíciója esetén maximális.

## 6. Tézisszerű összefoglalás

1. Réz céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzussal létrehozott ablációs felhő tulajdonságainak időbeli változása tanulmányozható időkésleltetett, frekvenciakétszerezett lézerimpulzusok segítségével. Ezáltal információt kaphatunk az anyagi felhő alkotóinak (elektronok, ionok, atomok és nanorészecskék) keletkezési idejéről, és a keletkezés helyéről is. Kísérletileg kimutattam in-situ mérési módszerrel, hogy a nanorészecskék közvetlenül a céltárgy felületéből léptek ki, és nem a sűrű ablációs felhőben keletkeznek. Az ablációs felhő Si lemezen való felfogásával megállapítottam, hogy a nanorészecskék folyadékfázisban érték el a szubsztrát felületét [2].
2. Megállapítottam, hogy a lézernyaláb réz céltárgy felületére való ferde beesése esetén kétféle ablációs tartományt különböztethetünk meg az ablált folt mikromorfológiája alapján. Megmutattam, hogy nem homogén intenzitás-eloszlású nyalábbal ablálva a céltárgyat az ablációs kráter mélységéből számított ablációs sebesség nem ad információt az ablációs folyamatokról. Ezzel szemben azt tapasztaltam, hogy az abláció során lejátszódó folyamatok a térfogati ablációs sebesség energiasűrűségtől való függése alapján jellemezhetőek. Megállapítottam, hogy az abláció sebessége függ az impulzusok teljes számától, és az impulzusok hatékonysága az ablált anyagmennyiség tekintetében csökken az impulzusszám növekedésével [3].
3. Az abláló, ultrarövid lézerimpulzus intenzitásának hatását vizsgáltam réz céltárgy ablációja során keletkezett nanorészecskék méreteloszlására, átlagos átmérőjére és jellemzőire. Igazoltam a nanorészecskék tulajdonságainak a felhasználásával, hogy a dupla, femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával az impulzus energiájának céltárgyba történő becsatolása vezérelhető az impulzusok közötti időkésés megválasztásával. Ennek következtében a nanorészecskék méreteloszlása és átlagos átmérője is hatékonyan módosítható volt a kettős lézerimpulzusok alkalmazásával. [2]
4. Üvegszerű szén céltárgy felületén keltett ablációs felhő lézer-indukált plazma emissziós szinképelemző berendezéssel való tanulmányozása (in-situ módszer) során megállapítottam, hogy a lézernyaláb céltárgy felületére történő leképezésének a módosításával megállapítható egy olyan - fókuszról eltérő - leképezési állapot, amely esetén az ablációs felhőben jelenlévő atomos, és ionos részecskék populációja maximális. Emellett kimutattam, hogy kettős lézerimpulzusok esetén az impulzusok



közötti időzés változtatásával a gerjesztett állapotban lévő ionos és atomos részecskék populációja módosítható.

5. Üvegszerű szén céltárgyból Si hordozó felületére lecsapatott réteg tulajdonságait tanulmányoztam eltérő lézerforrásoktól (KrF lézer, hullámhossz: 248 nm, és titán zafír lézer, hullámhossz: 800 nm) származó impulzusok alkalmazása esetén. Vizsgáltam a kialakult rétegek szerkezeti és optikai jellemzőit a nyaláb fókuszálásának, illetve kettős lézerimpulzusok esetén az impulzusok közötti időzés függvényében. Kimutattam, hogy a lézer paramétereinek, fókuszálásának helyes megválasztásával az üvegszerű szén céltárgyból Si hordozó felületére lecsapatott réteg tulajdonságai, mint a vastagsága, az optikai sávzélessége kontrollálható módon változtatható. Igazoltam, hogy a rétegleválasztás sebessége a lézernyaláb fókuszon kívüli pozíciója esetén maximális. Megállapítottam, hogy a kettős lézerimpulzusok közötti késleltetés hatása tanulmányozható a szén rétegek szerkezetének és optikai tulajdonságainak segítségével [1].

## 7. Angol nyelvű összefoglaló

1. The time-resolved evolution of the ablated plume induced by fs laser pulses on copper target can be investigated by a delayed, frequency doubled laser pulse. The components of the plume are emitted from the target surface or formed above the target at different times. The time and space of the formation of the components can be determined by this technique. I experimentally demonstrated by this in-situ method that the nanoparticles are ejected directly from the target surface, and they did not form in the dense ablated plume above the surface. By analysing the deposited material on the Si substrate it was determined that the nanoparticles arrived to the Si in liquid phase [2].
2. I observed that by irradiating the copper target surface with laser beam under certain incident angle two ablation ranges can be defined from the microstructure of the target surface. I represented that by ablating the target surface with laser beam, which has not homogeneous intensity distribution, the ablation rate, which is calculated from the depth of the crater is not able to provide relevant information about the different ablation processes.  
On the contrary, the ablation processes can be characterized by determining the volumetric ablation rate as a function of the applied laser fluence. I observed that the ablation rate depends on the full number of laser pulses, which formed the ablate crater, and the efficiency of the ablation is reduced by increasing the number of laser pulses [3].
3. I have investigated the effect of the ablating ultrashort laser pulse intensity on the size-distribution of the nanoparticles ablated from a copper target. I studied the effect on the average diameter and general structural properties, as well. I proved with the properties of the nanoparticles that by applying double laser pulses the energy coupling into the target material can be controlled by changing the time-delay between the laser pulses. Therefore the size-distribution and average diameter of the nanoparticles can be effectively modified [2].

4. I studied the ablated plume formed on a glassy-carbon target material with a laser-induced background spectroscopic method (in-situ). I observed that by modifying the spot size of the laser beam on the target surface there exists an imaging condition (different from the focus) where the population of ionic and atomic particles in the plume is maximal. I have shown that by changing the time delay between the double, ultrashort laser pulses the population of the ionic, and excited atomic particles can be modified.
5. I applied different laser pulses (KrF excimer-dye laser system,  $\lambda=248$  nm, and Ti:sapphire laser oscillator,  $\lambda=800$  nm) in order to ablate a glassy-carbon target. The ablated plume was deposited into a Si substrate and the properties of the formed layer were characterized. I studied the optical, and structural properties of the layers as a function of the image condition of the laser beam, and the time-delay between the pulses at double pulse experiments. I have shown that by choosing the right laser, imaging (focusing) conditions the properties of the deposited layer, as the thickness or optical band gap can be controlled. I proved that the deposition rate has a maximum at an off focus position. I proved that the effects of the double laser pulses can be investigated through the optical and structural characteristics of the layers. [1].

## 8. Saját publikációk

### A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] N. Jegenyés, Z. Tóth, J. Klebniczki, B. Hopp, Z. Bor, C. Fotakis : „Femtosecond pulsed laser deposition of a-C films: the effect of the double laser pulses”, Appl. Surf. Sci. 252, pp: 4667–4671 (2006)
- [2] N. Jegenyés, J. Etchepare, B. Reynier, D. Scuderi, A. Dos-Santos, Z. Tóth: „Time-resolved dynamics analysis of nanoparticles applying double femtosecond laser pulse”, Appl. Phys. A 91, pp: 385- (2008)
- [3] N. Jegenyés, B. Reynier, J. Etchepare, Z. Horváth, A. Dos-Santos, Z. Toth: „Femtosecond ablation on metals: damage morphology and volumetric ablation rate” (előkészületben)

### További tudományos közlemények

#### Referált konferencia közlemények:

- [4] N. Jegenyés, J. Lorenzzi, V. Soulière, J. Dazord, F. Cauwet and G. Ferro: „Investigation of 3C-SiC(111) homoepitaxial growth by CVD at high temperature”  
Materials Science Forum 645-648, 127-130 (2010)
- [5] Olivier Kim-Hak, Jean Lorenzzi, Nikoletta Jegenyés, Gabriel Ferro, Davy Carole, Patrick Chaudouët, Olivier Dezellus, Didier Chaussende, Jean-Claude Viala and Christian Brylinski, „Further Evidence of Nitrogen Induced Stabilization of 3C-SiC Polytype during Growth from a Si-Ge Liquid Phase”,  
Materials Science Forum 645-648, 163-166 (2010)
- [6] J. Lorenzzi, G. Zoulis, O. Kim-Hak, N. Jegenyés, D. Carole, F. Cauwet, S. Juillaguet, G. Ferro and J. Camassel, „Low doped 3C-SiC layers deposited by the Vapour-Liquid-Solid mechanism on 6H-SiC substrates”, Materials Science Forum Vols. 645-648, 171-174 (2010)
- [7] M. Beshkova, J. Lorenzzi, N. Jegenyés, J. Birch, M.Syväjärvi, G. Ferro, R. Yakimova, „Properties of 3C-SiC Grown by Sublimation Epitaxy on Different Type of Substrates”, Materials Science Forum Vols. 645-648, 183-186 (2010)
- [8] J. W. Sun, G. Zoulis, J. Lorenzzi, N. Jegenyés, S. Juillaguet, H. Peyre1, V. Souliere, G. Ferro, F. Milesi, and J. Camassel, „LTPL investigation of N-Ga and N-Al donor-acceptor pair spectra in 3C-SiC layers grown by VLS on 6H-SiC substrates”, Materials Science Forum Vols. 645-648, pp 415-418 (2010)

### **Konferencia kiadványban megjelent kibővített absztraktok:**

- [9] Jegenyés Nikoletta, Tóth Zsolt: Gyémántszerű vékonyrétegek előállítása impulzuslézeres eljárások kombinációjával Kvantumelektronika 2000. Budapest 03/11/2000, ISBN 9633726247 (2000) P-58
- [10] Veres M., Tóth S., Jegenyés N., Caricato AP, Füle M., Tóth Z., Koós M, Pócsik I. : Raman spectra of carbon films, prepared by pulsed laser deposition in different atmospheres; Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy; Ed. by J. Mink, G. Jalsovszky and G. Keresztury, Wiley & Sons, Ltd, New York, 483-484, 2002
- [11] Jegenyés Nikoletta, Tóth Zsolt, Klaus Piglmayer: Hidrogénezett szén filmek előállítása foton-aktivált kémiai gázfázisú rétegépítéssel Kvantumelektronika 2003. Budapest 21/10/2003, ISBN 9633726298 (2003) P-37

### **Konferencia kiadványban megjelent absztraktok:**

- [12] N. Jegenyés, J. Lorenzzi, G. Zoulis, V. Soulière, J. Dazord, S. Juillaguet, G. Ferro, „Effect of growth parameters on the surface morphology of 3C-SiC homoepitaxial layers grown by chemical vapour deposition”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.
- [13] M. Beshkova, J. Lorenzzi, N. Jegenyés, R. Vasiliuskas, J. Birch, M. Syväjärvi, G. Ferro, R. Yakimova, „Sublimation epitaxy of 3C-SiC-growth and characterization”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.
- [14] G. Zoulis, J. Lorenzzi, R. Vasiliauskas, N. Jegenyés, M. Beshkova, S. Juillaguet, H. Peyre, V. Soulière, M. Syväjärvi, G. Ferro, R. Yakimova, J. Camassel, „Low temperature photoluminescence investigations of 3C-SiC quasi-substrates grown on hexagonal 6H-SiC seeds”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.
- [15] G. Manolis, J. Lorenzzi, N. Jegenyés, G. Ferro, K. Jarašiūnas, „Optical diagnostics of 3C/6H heterostructures grown by VLS+CVD techniques”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.

### **Konferencia előadás**

- [16] D. Anglos, D. Gray, I. Mantouvalou, N. Jegenyés, C. Fotakis, “Femtosecond LIBS with optimized laser pulses Prospects for control of optical emission”, LIBS2004, 08/09-01/10/2004 – Malaga
- [17] N. Jegenyés, Z. Tóth, M. Koós, I. Pócsik: Interaction of excimer laser pulses with carbon films on transparent windows during PLD, E-MRS 2002 Spring Meeting 18/06/2002-21/06/2002

## 9. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Tóth Zsoltnek a támogatásáért, türelméért, és különösképpen a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségéért.

Köszönöm francia kollegáimnak, Dr. Jean Etchepare-nak és Dr. Bertrand Reynier-nek, hogy lehetőséget kaptam a kutatómunkára a laboratóriumukban. Köszönöm, hogy az értékes szakmai tudásuk mellett a barátságukat is megosztották velem.

Köszönöm Dr. Costas Fotakis professzor úrnak, hogy használhattam az általa vezetett kutatóintézet lézer rendszereit, vákuumrendszereit, illetve LIBS berendezését.

Köszönöm Dr. Hopp Bélának, hogy rendelkezésemre bocsátotta a DEKTAK profilométert a méréseimhez, ugyanakkor köszönettel tartozom a baráti beszélgetéseinkért is.

Köszönöm Dr. Budai Juditnak, az ellipszometriás méréseknél, illetve Bereznai Miklósnak a Raman-spektroszkópiás méréseknél nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozom valamennyi magyar, francia, görög kollegámnak a segítségéért és támogatásáért.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Rácz Béla professzor úrnak, hogy lehetővé tette számomra, hogy az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken kutatómunkát folytathassak. A külföldi tanulmányútjaimhoz nyújtott anyagi támogatásért hálámat szeretném kifejezni a Budapesti Francia Intézetnek, illetve az Európai Unió Marie Curie Programjának (F6 keretprogram).

Köszönet illeti minden barátomat a folytonos biztatásukért és szeretetükért.

Köszönöm Édesanyámnak és páromnak, Vangelisnek az aggódó szeretetüket, megértő türelmüket és folyamatos támogatásukat.

## 10 Irodalomjegyzék

- [1] S. Martin, J. Krüger, A. Hertwig, A. Fiedler, W. Kautek, Appl. Surf. Sci. 208, 333 (2003)
- [2] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S. V. Pandelov, Appl. Surf. Sci. 197, 891 (2002)
- [3] A. -S. Loir, F. Garrelie, J. -L. Subtil, F. Goutaland, M. Belin, R. Le Harzic, C. Donnet, Y. Ouerdane, F. Rogemond, P. Laporte, Appl. Surf. Sci. 208-209, 553 (2003)
- [4] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter-Vehn and S. I. Anisimov, Phys. Rev. Lett. 81, 224 (1998)
- [5] Y. Zhang and J. K. Chen, Appl. Phys. A 88, 289 (2007)
- [6] T. Okamoto, E. Ohmura, T. Sano, Y. Morishige, I. Miyamoto, Appl. Phys. A 81, 639 (2005)
- [7] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta, P.P. Pronko, Appl. Phys. 86, 2281 (1999)
- [8] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang, Phys. Rev. B 71, 033406 (2005)
- [9] T.E. Glover, G.D. Ackerman, R. W. Lee, D.A. Young, Appl. Phys. B 78, 995 (2004)
- [10] P. Lorazo, L. J. Lewis, M. Meunier, Phys. Rev. Lett. 91, 225502 (2003)
- [11] J.M. Fishburn, M.J. Withford, D.W. Coutts, J.A. Piper, Appl. Surf. Sci. 252, 5182 (2006)
- [12] Ch. Ziener, P. S. Foster, E. J. Divall, C. J. Hooker, M. H. R. Hutchinson, A. J. Langley, D. Neely, J. of Appl. Phys. Vol 93, 768 (2003)
- [13] J. König, S. Nolte, A. Tünnermann, Optics Express 13, 10597 (2005)
- [14] P T Mannion, S Favre, C Mullan, D S Ivanov, G M O'Connor, T J Glynn, B Doggett, J G Lunney, Journal of Physics: Conference Series 59, 753 (2007)
- [15] S. Amoruso, G. Ausanio, A. C. Barone, R. Bruzzese, L. Gragnaniello, M. Vitiello, X Wang, Mol. Opt. Phys. 38, L329 (2005)
- [16] J. Palau, P. Serra, R. Aguiar, M.C. Polo, J. Cifre, J. Esteve, M. Varela, J.L. Morenza, Diam. Relat. Mater. 4, 337 (1995)
- [17] O. Kermani , H. Lubatschowski, Th. Asshauer, W. Ertmer , A. Lukin, B. Ermakov, G. K. Krieglstein, Lasers in Surgery and Medicine 13, 537 (2005)
- [18] G. Kecskemeti, T. Smausz, N. Kresz, Zs. Tóth, B. Hopp, D. Chrisey, O. Berkesi, Appl. Surf. Sci. 253, 1185 (2006)

- [19] L. Tunna, A. Kearns, W. O'Neill, C. J. Sutcliffe, *Optics & Laser Technology* 33, 135 (2001)
- [20] B. Hopp, M. Csete, G. Szabó, Zs. Bor, *Appl. Phys. A* 61, 339 (1995)
- [21] Shih-Chin Lin, San-Yuan Chen, Syh-Yuh Cheng, *Powder Tech.* 148, 28 (2004)
- [22] M. Veres M, S. Tóth, N. Jegenyés, A. P. Caricato, M. Füle, Z. Tóth, M. Koós, I. Pócsik I, "Raman spectra of carbon films, prepared by pulsed laser deposition in different atmospheres" in *Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy*; Ed. by J. Mink, G. Jalsovszky and G. Keresztury, Wiley & Sons, Ltd, New York, pp. 483 (2002)
- [23] C.W. Ong, X.-A. Zhao, J.T. Cheung, S.K. Lam, P.W. Chan, C.L. Choy, *Appl. Phys. A* 63, 287 (1996)
- [24] T. Yoshitake, T. Nishiyama, H. Aoki, K. Suizu, K. Takahashi, K. Nagayama, *Appl. Surf. Sci.* 141, 129 (1999)
- [25] T. Smausz, B. Hopp, H. Huszár, Z. Tóth, G. Kecskeméti, *Appl. Phys. A* 79, 1101 (2004)
- [26] *Ultrafast Lasers Technology and Applications*, szerkesztette M. E. Fermann, Alamantas Galvanauskas és Greg Sucha, kiadó: Marcel Dekker Inc. (2003)
- [27] *Laser Processing and Chemistry*, írta D. Bäuerle, kiadó: Springer (2000)
- [28] J. M. Fishburn, M. J. Withford, D. W. Coutts, J. A. Piper, *Appl. Surf. Sci.* 252, 5182 (2006)
- [29] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Appl. Phys. A* 63, 109 (1996)
- [30] M. A. Sarayba, T. Juhasz, R. S. Chuck, T. S. Ignacio, T. B. Nguyen, P. Sweet, R. M. Kurtz, *Cornea* 24, 328 (2005)
- [31] K. Plamann, V. Nuzzo, O. Albert, G. Mourou, M. Savoldelli, F. Dagonet, D. Donate, J.-M. Legeais, *Proc. SPIE Vol. 6426, 642616*, *Ophthalmic Technologies XVII*; Fabrice Manns, Per G. Soederberg, Arthur Ho, Bruce E. Stuck, Michael Belkin M.D. (Eds.), (2007).
- [32] K. Melessanaki, C. Stringari, C. Fotakis, D. Anglos, *Laser Chemistry* 42709 (2006)
- [33] S. Tzortzakis, D. Gray, D. Anglos, *Optics Lett.* 31, 1139 (2006)
- [34] D. Anglos, D. Gray, I. Mantouvalou, N. Jegenyés, C. Fotakis, *LIBS 2004, Malaga*, konferencia előadás
- [35] N. M. Bulgakova, I. M. Burakov, Yu. P. Meshcheryakov, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 2, 76 (2007)



- [36] P. P. Pronko, S. K. Dutta, D. Du, R. K. Singh, J. Appl. Phys. 78, 6233 (1995)
- [37] N. M. Bulgakova, , R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, W. Marine, E. E. B. Campbell, Appl. Phys. A 81, 345 (2005)
- [38] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, E. E. B. Campbell, I. V. Hertel, Appl. Phys. A 79, 1153 (2004)
- [39] R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I.V. Hertel, N. M. Bulgakova, E.E. Campbell, Phys. Rev. Lett. 88, 097603 (2002)
- [40] O. Albert, S. Roger, Y. Glinec, J. C. Loulergue, J. Etchepare, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, E. Millon, Appl. Phys. A 76, 319 (2003)
- [41] D. Scuderi, O. Albert, D. Moreau, P. P. Pronko, J. Etchepare, Appl. Phys. Lett. 86, 071502 (2005)
- [42] H. Dachraoui, W. Husinsky and G. Betz, Appl. Phys. A 83, 333 (2006)
- [43] S.-S. Wellershoff, J.Hohlfeld, J. Gädde, E. Matthias, Appl. Phys. A 69, S99 (1999)
- [44] D. S. Ivanov, L. V. Zhigilei, Phys. Rev. B 68, 064114 (2003)
- [45] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. T. Tikhonchuk, Physics of Plasmas 9, 949 (2002)
- [46] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, Appl. Surf. Sci. 154, 1 (2000)
- [47] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, Appl. Surf. Sci. 109, 1 (1997)
- [48] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'man, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 66, 776 (1974) [Sov. Phys. JETP 39, 375 (1974)]
- [49] B.H. Christensen, K. Vestentoft, P. Balling, Appl. Surf. Sci. 253, 6347 (2007)
- [50] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, H. Welling, J. Opt. Soc. Am. B 14, 2716 (1997)
- [51] S. I. Anisimov, M. I. Tribel'skii, Ya. G. Epel'baum, Eksp. Teor. Fiz. 78 1597 (1980) [Sov. Phys. JETP 51 802 (1980)]
- [52] R. Le Harzic, D. Breitling, M. Weikert, S. Sommer, C. Föhl, F. Dausinger, S. Valette, C. Donnet, E. Audouard, Appl. Phys. A 80, 1589 (2005)
- [53] P.T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G.M. O'Connor, T.J. Glynn, Appl. Surf. Sci. 233, 275 (2004)
- [54] J. Ihlemann, A. Scholl, H. Schmidt, B. Wolff-Rottke, Appl. Phys. A 60, 411 (1994)
- [55] J. M. Liu, Opt. Lett. 7, 196 (1982)
- [56] J. Krüger, P. Meja, M. Autric, W. Kautek: Appl. Surf. Sci. 186, 374 (2002)
- [57] D. Perez, L. J. Lewis, Phys. Rev. B 67, 184102 (2003)

- [58] A. Miotello, R. Kelly, Appl. Phys. A 69, S67(1999)
- [59] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter-Vehn, S. I. Anisimov, Phys. Rev. Lett. 81, 224 (1998)
- [60] Z. Tóth, B. Hopp, Á. Mechler, Z. Bor, S. D. Moustazis, A. Athanassiou, S. Georgiou, C. Kalpouzos, C. Fotakis, Laser Physics 10, 1 (2000)
- [61] Z. Bor, B. Racz, G. Szabo, D. Xenakis, C. Kalpouzos, C. Fotakis, Appl. Phys. A 60, 365 (1995)
- [62] M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, C. Fotakis, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, Appl. Phys. Lett. 83, 1474 (2003)
- [63] D. Moreau, O. Albert, R. Benzerga, C. Boulmer-Leborgne, E. Millon, J. Perrière, J. Etchepare, Thin Solid films 453, 340 (2004)
- [64] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, L. Lanotte, Appl. Phys. Lett. 84, 4502 (2004)
- [65] F. Claeysens, M. N. R. Ashfold, E. Sofoulakis, C. G. Ristoscu, D. Anglos, C. Fotakis, J. Appl. Phys. 91, 6162 (2002)
- [66] U. Teubner, C. Wülker, W. Theobald, E. Förster, Phys. Plasmas 2, 972 (1995)
- [67] X. Y. Wang, M. C. Downer, Opt. Lett. 17, 1450 (1992)
- [68] Z. Tóth, B. Hopp, J. Klebniczki, N. Kresz, Z. Bor, D. Anglos, C. Kalpouzos, C. Fotakis, Appl. Phys. A, 1-4 (2004)
- [69] Pulsed Laser Deposition of Thin Films, szerkesztette R. Eason, kiadó: Wiley-Interscience (2007), A John Wiley & Sons, Inc.
- [70] D. Rioux, M. Laferrière, A. Douplik, D. Shah, L. Lilge, A. V. Kabashin, M. M. Meunier, Journal of Biomedical Optics 14, 021010 (2008)
- [71] L. V. Zhigilei, Appl. Phys. A 76, 339 (2003)
- [72] R. Uyeda, Prog. Mater. Sci. 35, 1 (1991)
- [73] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr, K. Okuyama, J. Coll. Interface. Sci. 304, 535 (2006)
- [74] P. Stefanov, N. Minkovski, I. Balchev, I. Avramova, N. Sabotinov, Ts. Marinova, Appl. Surf. Sci. 253, 1046 (2006)
- [75] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, Phys. Rev. B 69, 144119 (2004)
- [76] J. Brandenburg, V. Neu, H. Wendrock, B. Hozapfel, H.-U. Krebs, S. Fahler, Appl. Phys. A 79, 1005 (2004)

- [77] B. E. A. Saleh, M. C. Teich: Fundamentals of photonics, kiadó: WILEY-INTERSCIENCE (2007), A John Wiley & Sons, Inc.
- [78] Tsunami felhasználói kézikönyv a FORTH intézetből
- [79] Millennia V felhasználói kézikönyv, Spectra-Physics, letölthető a következő weboldaltól: [http://physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics\\_173\\_273/245A\\_Rev\\_D\\_Millennia%20V\\_User\\_Manual.pdf](http://physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics_173_273/245A_Rev_D_Millennia%20V_User_Manual.pdf)
- [80] S. Szatmári, Appl. Phys. B vol 58, 211 (1994)
- [81] Laser plasma investigations with a short pulse UV laser, István B. Földes, előadás a Fizika Napja, Szeged (2007)
- [82] Laser Spectroscopy, szerkesztette: W. Demtröder, kiadó: Springer-Verlag, Berlin, második kiadás (1996)
- [83] Optika, szerkesztette: Dr. Ábrahám György, kiadó: Panem-McGraw-Hill, Budapest (1998)
- [84] DEKTAK, Veeco Metrology group, weboldal: [www.veeco.com](http://www.veeco.com)
- [85] Semiconductor Material and Device Characterization, Dieter Schroder book
- [86] J. Robertson, Mat. Sci. Eng. R 37, 129 (2002)
- [87] Jobin Yvon Woolam website, [http://www.jawoollam.com/tutorial\\_2.html](http://www.jawoollam.com/tutorial_2.html)
- [88] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, Europhys Lett. 67, 404 (2004)
- [89] D. Scuderi, D. Moreau, O. Albert, P.P. Pronko, J. Etchepare, Appl. Surf. Sci, 248, 309 (2005)
- [90] A. Semerok, C. Dutouquet, Thin Solid Films 453, 501 (2004)
- [91] Z. Zhang, P. A. Van Rompay, P.P. Pronko, Appl. Phys. Lett. 83, 431 (2003)
- [92] S. Noel, J. Hermann, T. Itina, Appl. Surf. Sci, 253, 6310 (2007)
- [93] P. B. Johnson, R. W. Christy, Phys. Rev. B 6, 4370 (1972)
- [94] A. Y. Vorobyev, C. Guo, Phys. Rev. B 72, 195422 (2005)
- [95] T. Ditmire, E. Springate, J. W. G. Tisch, Y. L. Shao, M. B. Mason, N. Hay, J. P. Marangos, M. H. R. Hutchinson, Phys. Rev. A 57, 369 (1998)
- [96] B. M. Smirnov, Usp. Fiz. Nauk 40, 1117 (1997)
- [97] F. Davanloo, J. H. You, and C. B. Collins, J. Mater. Sci. 10, 2548 (1995)
- [98] D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 397, 55 (1996)
- [99] A. A. Voevodin, M. S. Donley, Surf. Coat. Technol. 82, 199 (1996)
- [100] S. E. Johnson, M. N. R. Ashfold, M. P. Knapper, R. J. Lade, K. N. Rosser, N. A. Fox, W. N. Wang, Diam. Relat. Mater. 6, 569 (1997)

- [101] Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, szerkesztette J. P. Singh, Shurya N. Thakur, kiadó: Elsevier (2007), Amszterdam
- [102] H. C. Ong, R. P. H. Chang, Phys. Rev. B 55, 13 213 (1997)
- [103] Y. Yamagata, A. Sharma, J. Narayan, R. M. Mayo, J. W. Newman, K. Ebihara, J. Appl. Phys. 88, 6861 (2000)
- [104] C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. v. Alvensleben, A. Tünnermann, Applied Surface Science 109, 15 (1997)
- [105] P.T. Mannion, S. Favre , D.S. Ivanov, G. M. O'Connor, T. J. Glynn, Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing, 1 (2005, München)
- [106] Principles of Optics, írta M. Born és E. Wolf, kiadó: Pergamon (1980) Oxford
- [107] J. R. Vázquez de Aldana, C. Méndez, L. Roso, Opt. Express 14, 1329 (2006)
- [108] S. V. Garnov, V. I. Konov, T. Kononenko, V. P. Pashinin, M. N. Sinyavsky, Laser Physics 14, 910 (2004)
- [109] J. E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H. M. Van Driel, Phys. Rev. B 27, 1155 (1983)
- [110] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, A. E. Siegman, Phys. Rev. B 26, 5366 (1982)
- [111] M. D. Shrink, P.A. Molina, Carbon 39, 1183 (2001)
- [112] N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, Appl. Phys. A 76, 983 (2003)
- [113] S. Amoruso, G. Ausanio, A.C. Barone, R. Bruzzese, C. Campana, X. Wang, Appl. Surf. Sci. 254, 1012 (2007)
- [114] Z. Pászti, Z.E. Horváth, G. Pető, A. Karacs, L. Guzzi, Appl. Surf. Sci. 109, 67 (1997)
- [115] K. J. Mendham, N. Hay, M. B. Mason, J. W. G. Tisch, J. P. Marangos, Phys. Rev. A. 64, 055201 (2001)
- [116] L. Lanotte, G. Ausanio, A. C. Barone, C. Hison, V. Iannotti, S. Amoruso, R. Bruzzese, M. Vitiello, M. D'incau, P. Scardi, J. Opt. Adv. Mat. 8, 1672 (2006)
- [117] A.A. Voevodin, M.S. Donley, Surf. Coat. Technol. 82, 199 (1996)
- [118] A. -S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, M. Belin, B. Forest, F. Rogemond and P. Laporte, Thin Solid Films, Volumes 453, 531 (2004)
- [119] A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison Jr., M.M. McGibbon, Appl. Surf. Sci. 96 859 (1996)
- [120] R. Stoian, M. Boyle, A. Thoss, A. Rosenfeld, G. Korn, E.E.B. Campbell, I.V. Hertel, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 353.
- [121] G.E. Jellison Jr., V.I. Merkulov, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G. Eres, D.H. Lowndes, J.B. Caughman, Thin Solid Films 377, 68 (2000)